3

ENCICLOPEDIA
DE
CHIMIE

vol. 6

E

Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică
Bucureşti, 1989

COLECTIVUL DE REDACȚIE

Acad. prof. Ecaterina Ciorănescu Neniţescu ; acad. prof. Cr. Simionescu ; prof. A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R. S. România ; dr. Maria Ionescu ; dr. Viorica Dobrescu ; ing. G. Musca ; prof. V. Sahini, membru corespondent al Academiei R. S. România ; prof. Rodica Vilcu ; prof. E. Chifu ; prof. V. Cocheci ; prof. I. Haiduc ; prof. Ortansa Landauer ; prof. C. Luca ; prof. Gh. Marcu ; prof. I. V. Nicolescu ; prof. Tatiana Oncescu ; prof. L. Oniciu ; prof. I. Pogany ; prof. D. Săndulescu ; conf. F. Badea ; conf. M. Banciu ; conf. Fr. Barca ; conf. M. Gheorghiu ; conf. S. Mager ; dr. Gr. Bozga ; dr. E. Buzdugan ; ing. C. Cârloganu ; dr. S. Coca ; ing. Victoria Fieroiu ; ing. V. Feroiu ; dr. I. Gălăţeanu ; dr. E. Georgescu ; dr. M. Ionescu ; dr. Olga Iulian ; dr . Gh. Ivan ; dr. doc. D. I. Marchidan ; dr. Adriana Martin ; ing. V. Măcriş ; dr. Ecaterina Nichiforescu ; dr. H. Paven ; dr. Georgeta Popescu ; dr. C. Radovan ; dr. doc. G. A. Rădulescu ; dr. I. Săndulescu ; ing. O. Sebe ; dr. I. Silberg ; dr. Michaela Stănescu ; dr. Felicia Stoenescu ; ing. S. Şerban ; ing. Cr. Teodorescu ; dr. Florisanda Tiutiu ; dr. T. Volintiru ; dr. Delia Iacob.

Tehnoredactor:
Ştefania Mihai

E

EBONITĂ, produs care se obţine prin vulcanizarea cauciucurilor nesaturate cu cantităţi mari de sulf. A fost primul polimer artificial rigid realizat în anul 1840. Spre deosebire de cauciucurile vulcanizate obişnuite (elastice), e. se află în stare vitroasă la temperatura camerei şi prezintă comportare înalt elastică la temperaturi de 55...110°C (funcţie de natura cauciucului, conţinutul de sulf legat, şarjă). Pentru cauciucul natural sau poliizoprenul sintetic saturarea teoretică, pentru structura $[(C_5H_8)S]_n$, corespunde la 47 părţi masă de sulf pentru 100 părţi masă de cauciuc; experimental se poate ajunge pînă la 77 părţi masă de sulf. În practică e. se obţin cu 25—50 părţi masă sulf pentru cauciuc natural, 25—40 părţi masă sulf pentru cauciucuri butadien-stirenice şi butadien-acrilonitrilice. Reţeaua tridimensională formată prin vulcanizare este mult mai densă decît în vulcanizatele elastice şi, în condiţii optime, conţine preponderent legături mono- şi disulfurate. Rigiditatea e. la temperatura camerei este atribuită forţelor de dispersie între atomii de sulf şi densităţii de reticulare. E. este rigidă şi are la temperatura camerei o valoare a modulului foarte mare iar prin încălzire trece în stare înalt elastică avînd un modul apreciabil mai mare (6—20 MPa) decît vulcanizatele obişnuite, datorită gradului înalt de reticulare. Deformarea e. variază cu temperatura, după o curbă de forma prezentată în fig. 1; temperatura punctului de inflexiune (T_f) variază cu natura cauciucului şi cu proporţia de sulf: 60...80°C pentru cauciuc natural, 80...90°C pentru cauciuc butadienic şi butadien-stirenic, 95...105°C pentru cauciuc butadien-stirenic cu 45% stiren, 115...125°C pentru cauciuc butadien-acrilonitrilic. Conţinutul de sulf legat în e. influenţează modulul Young, gradul de umflare în solvenţi, termostabilitatea. E. prezintă valori ale rezistenţei mecanice considerabil mai mari decît ale vulcanizatelor elastice, duritatea se apropie de a materialelor plastice şi termoreactive, proprietăţile dielectrice sînt bune, termostabilitatea este bună (dependentă de natura cauciucului: e. pe bază de cauciuc butadien-acrilonitrilic au termostabilitatea cea mai bună, cele pe bază de cauciuc natural sau poliizopren sintetic — cea mai slabă). Domeniile valorilor principalelor caracteristici ale e. sînt prezentate în tabelul 1. Un inconvenient important al e. este fragilitatea care se accentuează cu scăderea temperaturii. E. vulcanizate în condiţii optime au rezistenţă chimică remarcabilă la apă, soluţii de acizi, baze, săruri, hidrocarburi alifatice şi naftenice dar sînt atacate de agenţi oxidanţi (inclusiv H_2SO_4 conc., HNO_3), hidrocarburi aromatice, solvenţi cloruraţi. E. rezistă bine la acţiunea factorilor atmosferici, inclusiv în climat tropical, dar sînt afectate de acţiunea radiaţiei solare directe (fenomen de fotooxidare prin care se formează H_2SO_4), pierzînd proprietăţile mecanice şi electrice. E. are aderiune bună la metale (rezistenţa aderiunii la oţel atinge 20 MPa). E. se pot obţine din cauciuc natural, cauciuc izoprenic sintetic, cauciuc butadien-stirenic, cauciuc butadien-acrilonitrilic, cauciuc cloroprenic (dar nu se aplică) precum şi din latexurile acestora şi din cauciuc regenerat. Pentru modifi-

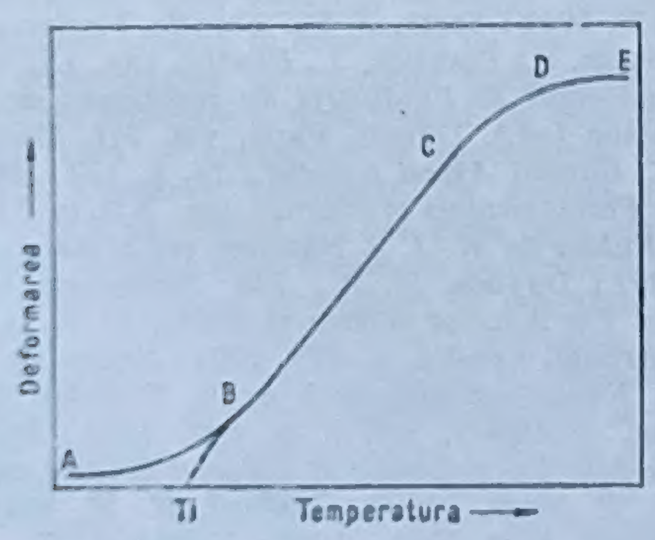


Fig. 1. Dependenţa deformării ebonitei de temperatură, la timp dat şi efort constant (schemă principială).

Tabelul 1

Principalele proprietăţi ale ebonitelor

Proprietăţi	Domeniul de valori
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	1,15 —1,70
Rezistenţa la tracţiune, MPa	
ebonite pe bază de cauciuc natural	52 —54
ebonite pe bază de cauciuc butadien-nitrilic	60 —68
Rezistenţa la încovoiere, MPa	
ebonite pe bază de cauciuc natural	2,0 —2,4
ebonite pe bază de cauciuc butadien-nitrilic	3,8 —4,4
Rezistenţa la compresie, MPa	70 —140
Modulul Young, MPa	2000 —3000
Duritatea Brinell, MPa	110 —140
Rezistivitatea electrică de volum, Ohm · cm	10^{14}—10^{15}
Rezistivitatea electrică superficială, Ohm	10^{10}—10^{14}
Rezistenţa electrică de străpungere, $kV \cdot mm^{-1}$	15 —20
Permitivitatea dielectrică	2,8 —3,5
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric (la 10 MHz, 20°C)	10^{-2}
Coeficientul de dilatare termică liniară, K^{-1}	$(7—11) \cdot 10^{-5}$
Coeficientul de dilatare termică volumică, K^{-1}	$25 \cdot 10^{-5}$
Coeficientul de conductibilitate termică, $kW(m \cdot K)^{-1}$	160—165
Capacitatea calorică, $kJ(kg \cdot K)^{-1}$	1,41—1,45

carea anumitor proprietăţi, în compoziţiile de e. se introduc cauciucuri saturate sau alţi polimeri (cauciuc butilic, polietilenă clorosulfonată, poliizobutilenă, răşini fenol-formaldehidice). De asemenea, se utilizează proporţii mari de şarje minerale: caolin, talc, cretă, grafit, silice sintetice şi naturale (cuarţ, kieselguhr, diatomit); astfel de şarje nu măresc rezistenţa dar măresc duritatea şi termostabilitatea, reduc contracţia. De asemenea, se utilizează proporţii mari de praf de e. (obţinut, de obicei, prin măcinarea deşeurilor dar şi fabricat anume în acest scop, din regenerat şi sulf), praf de cărbune pentru uşurarea amestecării, reducerea efectului termic la vulcanizare, reducerea contracţiei. În anumite sorturi de e. se introduc tipuri semiranforsante de negru de fum (pentru a mări termostabilitatea şi a uşura prelucrarea mecanică), carbonat de magneziu (pentru a accelera vulcanizarea şi a reduce fragilitatea), făină de lemn (pentru reducerea densităţii). Singurul agent de vulcanizare utilizat este sulful (30—50 părţi masă) iar acceleratorii uzuali sînt guanidina, aldehid-aminele, tiuramii, sulfenamidele (3—5 părţi masă). Prin utilizarea acceleratorilor organici se reduce temperatura la care începe vulcanizarea, se măreşte aşa-numita „viteză critică de vulcanizare" (viteza procesului la temperatura maximă admisibilă pentru a nu se produce arderea e.), se formează o proporţie mai mare de sulf legat, ceea ce asigură termostabilitate şi rezistenţă chimică mai bune dar defavorizează proprietăţile dielectrice şi rezistenţa la şoc. ZnO şi MgO, în absenţa acceleratorilor organici, pot fi consideraţi ca slabi acceleratori iar în prezenţa acestora sînt consideraţi activatori ai vulcanizării permiţînd aşa-numita „vulcanizare combinată", în prima etapă în matriţă sub presiune şi apoi direct în agentul purtător de căldură, fără presiune. CaO şi $Ca(OH)_2$ absorb H_2S format la vulcanizarea e., asigurînd o structură mai compactă a materialului şi o rezistenţă electrică mai bună. Plastifianţii utilizaţi în compoziţiile de e. sînt cei uzuali pentru compoziţiile de cauciuc. Anumite produse sînt introduse în recepturile de e. pentru a conferi anumite proprietăţi: factisurile reduc contracţia la vulcanizare, bitumul oxidat asigură stabilitate mai bună la apă, cerurile naturale uşurează prelucrarea prin polizare, uleiul de in măreşte termostabilitatea şi reduce contracţia; aminele primare $C_{17}—C_{20}$ sînt auxiliari multifuncţionali, mărind plasticitatea compoziţiilor de e. înalt şarjate, uşurînd formarea prin presare şi demularea, accelerînd vulcanizarea. Compoziţiile de e. se execută cu ajutorul utilajelor uzuale de prelucrare a cauciucului (malaxoare, valţuri). Compoziţiile cu proporţii mari de şarje, care din cauza viscozităţii ridicate se încălzesc puternic la amestecare, se execută în două stadii, sulful adăugîndu-se în stadiul al doilea, după ce compoziţia s-a răcit. Compoziţiile care se vulcanizează la temperatură relativ joasă se execută în sistem bicomponent: o compoziţie conţine acceleratorul, cealaltă compoziţie conţine sulful şi amestecarea lor se face imediat înaintea formării semifabricatelor (prin extrudere sau calandrare) şi a vulcanizării produselor. Reacţia de vulcanizare este exotermă şi efectul termic total creşte cu creşterea gradului de nesaturare a cauciucului şi cu proporţia de sulf legat dar nu depinde de prezenţa acceleratorilor de vulcanizare. Intensitatea degajării de căldură variază în timp după o curbă cu maxim şi, în prezenţa acceleratorilor, creşterea temperaturii este rapidă, ceea ce poate duce la arderea e. Pentru a evita acest fenomen se procedează la creşterea treptată a temperaturii, ceea ce conduce la lungirea ciclului de vulcanizare. Efectul termic scade cu scăderea gradului de nesaturare a cauciucului şi, utilizînd de exemplu cauciucuri butadien-stirenice cu conţinut mai ridicat de stiren sau butadien-acrilonitrilice cu conţinut mai ridicat de acrilonitril, durata vulcanizării poate fi redusă. De regulă, ciclurile de vulcanizare sînt lungi, urmînd un program de temperatură stabilit experimental. Pentru vulcanizare se utilizează prese cu platane sau maşini de injecţie la temperaturi de 150...190°C (şi matriţele corespunzătoare) la obţinerea reperelor cu exigenţe dimensionale pretenţioase. Vulcanizarea se poate executa şi în autoclave cu suprapresiune (140...150°C) în aer cald, abur saturat, apă supraîncălzită; în etuve fără suprapresiune, în aer cald, abur, apă sau soluţie apoasă de $CaCl_2$ la fierbere, la temperaturi de 95...120°C. Presarea anumitor repere se poate face şi dintr-un amestec de praf de e. cu plastifiant. E. se produce sub formă de plăci, bare, tuburi şi conducte, bacuri şi separatori pentru acumulatori, piese formate prin presare sau injecţie, acoperiri pe metal. Semifabricatele se comportă bine la prelucrare mecanică prin tăiere, strunjire, frezare, găurire, polizare etc. *Semiebonita* este un produs obţinut prin vulcanizarea cauciucurilor nesaturate cu cantităţi de sulf mai mici decît cele utilizate pentru e. (de obicei 15—30 părţi masă); ea are proprietăţi mecanice mult inferioare e. şi principala ei utilizare este în realizarea unui strat intermediar care asigură o bună adeziune între metal şi cauciucul vulcanizat elastic (v. şi *Cauciucare*).

Compoziţii de e. se pot obţine şi din latex, această cale fiind adoptată de obicei pentru producerea obiectelor cu pereţi subţiri prin procedeul imersiei sau pentru realizarea acoperirilor şi straturilor intermediare de adeziune a straturilor de cauciuc vulcanizat elastic pe rezervoare, conducte, alte piese metalice.

E. *expandată* (*celulară*) se obţine prin incorporarea unui agent de expandare în compoziţia nevulcanizată sau prin dizolvarea N_2 la presiune ridicată (35 MPa), mărirea de volum şi formarea spaţiilor celulare realizîndu-se în faza de vulcanizare. Proprietăţile dielectrice bune şi conductivitatea termică redusă recomandă e. expandată pentru utilizări speciale. E. microporoasă cu pori deschişi se obţine din compoziţii pe bază de latex, pentru realizarea de separatori în bateriile de acumulatori. Principalele domenii de utilizare a e. sînt bacurile de acumulatori, reperele electrotehnice, acoperirile anticorozive şi antierozive.

Bibl.: Malm, F. S., Peters, H., *Synthetic Hard Rubber*, cap. 16, în *Synthetic Rubber* de G. S. Whitby (ed.), Wiley, New York, p. 573, 1954; Scott, J. R., *Ebonite*, Maclaren, Londra, 1958; Bourgois, P., Plantier, J., *Ebonite*, cap. IX, în *Encyclopédie technologique de l'industrie du caoutchouc* de G. Génin şi B. Morisson (ed.), Dunod, Paris, vol. III, 1956, p. 229; Rütger, K., *Gummi Asbest Kunstst.*, 13, p. 152 1960; Scott, J. R., *The Fundamentals of Ebonite*, cap. X/1, în *The Applied Science of Rubber* de W. J. S. Naunton (ed.), Arnold, Londra, p. 815, 1961; Daynes, H. A., *The Technology of Ebonite*, cap. X/2, în *The Applied Science of Rubber* de W. J. S. Naunton (ed.), Arnold, Londra, p. 847, 1961; Neumann, L., *Hartgummi*, în *Kautschuk-Handbuch* de S. Boström (ed.), Berliner Union, Stuttgart, vol. 5, p. 340, 1962; Scott, J. R., *Rubber, Hard*, în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* de H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales (ed.), vol. 12, Wiley, New York, 1970; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.

EBULIOMETRIE, măsurări fizico-chimice bazate pe determinarea temperaturilor de fierbere şi de condensare ale substanţelor individuale, ale soluţiilor şi ale altor amestecuri care formează cel puţin o fază lichidă. În modelarea fizică a echilibrului termodinamic între lichide şi vapori prin fierbere şi recircularea condensatului din faza vapori nu au putut fi găsite mijloace eficiente, mai ales în anumite domenii ale proprietăţilor fazelor, pentru a aduce sistemul destul de aproape de condiţiile de echilibru. Supraîncălzirea nu poate fi înlăturată complet în astfel de modele, deoarece apare ca o consecinţă a rezistenţei tensiunii superficiale a lichidului la procesul de nucleaţie, declanşator al fierberii. Această rezistenţă poate fi depăşită numai de o presiune internă supli-

mentară care în unele cazuri poate fi considerabilă dacă nu intervin alte fenomene secundare, capabile să suprime continuitatea filmului lichid în contact cu suprafaţa de transfer termic, de exemplu degajări de gaze dizolvate în lichid sau acţiunea unor discontinuităţi pe suprafaţa de transfer. Dificultatea de a suprima complet efectele supraîncălzirilor prin cauzele acestora constă tocmai în faptul că este vorba de fenomene ireversibile faţă de care trebuie acţionat cu ajutorul altor fenomene ireversibile şi care nu se compensează reciproc în ce priveşte influenţa asupra echilibrului de faze; acestea sînt doar complementare ca mecanisme de desfăşurare. Alături de efectele supraîncălzirilor, apar şi efecte ale altor procese care întîrzie sau împiedică instalarea stării de echilibru, ca gradienţii de concentraţie, de presiune şi de temperatură. Dacă principalele cauze ale neinstalării stării de echilibru în procesele de fierbere în masă nu pot fi suprimate complet, este posibilă însă în principiu reducerea compoziţiei şi temperaturii fazelor contactate la valori suficient de apropiate de cele ce corespund echilibrului termodinamic, în timp util, prin prelungirea contactului dintre faze. Soluţia constructivă care rezolvă satisfăcător, pentru un interval larg al proprietăţilor amestecurilor, generarea vaporilor prin fierbere şi al lichidului cu compoziţia şi temperatura suficient de apropiat de starea de echilibru termodinamic a apărut în două lucrări publicate de F. G. Cottrell şi R. Washburn şi se bazează de fapt pe prelungirea contactului dintre lichid şi vaporii rezultaţi din fierbere. În acest scop, lichidul şi vaporii sînt lăsaţi să se ridice împreună, în curgere bifazică, din fierbător, apoi sînt separaţi, pentru a fi analizaţi. Procesul provoacă o curgere orientată a amestecului şi un transport al amestecului, datorită căruia dispozitivele în care acesta se realizează poartă în mod justificat denumirea de „pompă", aşa cum în mod obişnuit se spune „pompa Cottrell". Transportul provocat de această pompă poate fi şi este folosit pentru recircularea fazei lichide. Pentru realizarea condiţiilor staţionare ca premisă a instalării stării de echilibru, faza lichidă se recirculă în amestec cu condensatul provenit din faza de vapori. Procesul are multiple implicaţii asupra altor premise de realizare a stării de echilibru, spre exemplu curgerea orientată în fierbătoare adaptate folosirii în conexiune cu pompe Cottrell contribuie la omogenizarea conţinutului fierbătorului şi la mărirea vitezei de reînnoire a amestecului pe suprafaţa de transfer termic, ceea ce contribuie la suprimarea cauzelor supraîncălzirilor. Curgerea provocată de pompa Cottrell este deci un fenomen ireversibil din categoria celor care compensează în parte efectele altor fenomene ireversibile în evoluţia sistemului lichid-vapori spre starea de echilibru termodinamic. Ca orice curgere, şi cea provocată de pompa Cottrell este însoţită de o cădere de presiune căreia îi corespunde un gradient de temperatură de natura supraîncălzirilor secundare în fierbătoarele obişnite. Acesta este însă mult mai mic decît gradientul întreţinut de presiunea hidrostatică din fierbătoarele fără curgere orientată, deoarece în fierbătoarele pompelor Cottrell peste suprafaţa de transfer termic se află un amestec de lichid şi vapori, cu densitatea medie mult mai mică. Acest gradient poate fi micşorat mult prin adoptarea unor măsuri constructive, care ţin seama de rezultatele calculului curgerii fluidelor prin sistemul Cottrell. Generarea vaporilor prin fierbere are şi o altă consecinţă şi anume produce un amestec lichid mai concentrat în componentul cu punct de fierbere mai ridicat, deci amestecul lichid care părăseşte pompa Cottrell are un punct de fierbere mai ridicat decît amestecul care intră în fierbător, indiferent dacă se recirculă condensatul din faza vapori sau se lucrează în flux continuu. Acest efect este cu atît mai pronunţat, cu cît componenţii amestecului au puncte de fierbere mai îndepărtate, şi cu cît fierberea produce o cantitate mai mare de vapori din cantitatea de lichid supusă fierberii. Cu cît acest efect este mai pronunţat, cu atît este necesar mai mult timp pentru realizarea stării de echilibru termodinamic în cadrul stării staţionare create. Din cele prezentate rezultă că pentru ca pompa Cottrell să îndeplinească funcţiile de contactare şi transport în scopul realizării eficiente a compoziţiei şi temperaturii de echilibru la presiunea dată, şi fără alterarea rezultatului datorită unor efecte secundare ale însuşi principiului pe care se bazează, este necesar să se realizeze un debit de pompare (recirculare) cît mai mare cu ajutorul unui debit de vaporizare cît mai mic. Eficienţa soluţiilor constructive care pot fi aplicate în vederea realizării acestui scop sînt limitate de egalarea rezistenţelor hidrodinamice cu căderea de presiune corespunzătoare diferenţelor de nivel şi de greutate specifică în cele două părţi ascendente şi descendente ale pompei şi acestea pot fi prevăzute cantitativ pe baza analizei curgerii fluidelor în sistem. Soluţia propusă de Cottrell şi Washburn pentru realizarea stării de echilibru în modele bazate pe fierberea în masă a fost valorificată într-un ansamblu constructiv, cu eficacitate optimă, de W. Swietoslawski în 1925. Cu toată varietatea soluţiilor constructive pentru studiul echilibrului lichid-vapori pe baza principiului generării vaporilor prin fierbere, în cazul anumitor amestecuri nici una din aceste soluţii nu duce la rezultate satisfăcătoare. Astfel de situaţii apar de exemplu în cazul amestecurilor formate din componenţi care reacţionează între ei, cu viteză destul de mică pentru ca produsele de reacţie formate în timpul vaporizării sistemului să nu influenţeze condiţiile de echilibru, dar în cazul cărora, recircularea duce la acumularea însemnată a unor produse de reacţie ce pot fi separate cu uşurinţă. Exemple caracteristice de astfel de sisteme sînt cele formate din alcooli şi acizi, formînd prin reacţie esteri şi apă, care la rîndul lor formează azeotropi cel puţin cu unul din componenţii amestecului iniţial. Astfel de sisteme pot fi studiate prin alimentarea continuă a unei celule de echilibru cu cei doi componenţi ai amestecului în flux continuu. Tehnica experimentală de studiu a echilibrelor lichid-vapori în flux continuu poate ocoli probleme analitice dificile, deoarece amestecul se sintetizează în astfel de aparate din componenţii adăogaţi în cantităţi cunoscute şi prin reglarea debitelor de alimentare, compoziţia amestecului poate fi reglată în modul dorit. Reglarea raportului dintre debitele de alimentare cu componenţii amestecului permite şi efectuarea unui mare număr de determinări într-un interval scurt de timp. Efectuarea determinărilor în flux continuu necesită însă folosirea unor cantităţi mari de componenţi. Acest dezavantaj este de ordin secundar mai ales atunci cînd proprietăţile sistemului studiat nu permit obţinerea unor rezultate bune prin aplicarea altor soluţii. Prin extinderea cercetărilor efectuate de Swietoslawski în mod sistematic, s-a putut explica de ce în pompa Cottrell se obţine temperatura reală de echilibru între lichidul în fierbere şi vaporii formaţi. S-au construit diferite tipuri de ebuliometre, care au permis determinarea simultană a temperaturii de fierbere a unui lichid şi a temperaturii lui de condensare, deseori după o prealabilă deflegmare parţială. Ca rezultat al acestor cercetări s-au găsit numeroase aplicaţii ale metodei ebuliometrice la rezolvarea diverselor probleme fizico-chimice. În prezent, e. este folosită pentru:

— determinarea temperaturilor de fierbere şi de condensare ale lichidelor, cu o precizie de 0,001 K (folosind termometre adecvate);

— cercetarea gradului de puritate a substanţelor lichide şi a azeotropilor;

— cercetarea precisă a variaţiilor presiunii atmosferice sau a oricărei alte presiuni într-un spaţiu închis;

— determinarea coeficienţilor de variaţie a temperaturii de fierbere a lichidelor, în funcţie de presiune;

— studiul gradului de deshidratare a unei substanţe;

— etalonarea termometrelor;

— determinarea umidităţii sau a conţinutului de solvenţi volatili în cristalele unei substanţe purificate;

— cercetarea fenomenului azeotropic în sisteme binare, ternare şi cuaternare;

— cercetarea variaţiei concentraţiei azeotrope în funcţie de variaţia presiunii ;
— determinarea maselor moleculare ;
— determinarea constantei de echilibru a reacţiilor chimice în fază lichidă şi gazoasă ;
— cercetarea coeficientului de variaţie a solubilităţii substanţelor în funcţie de variaţia presiunii ;
— determinarea microanalitică a cantităţilor foarte mici de impurităţi dăunătoare ;
— realizarea distilărilor de precizie.
V. şi *Ebuliometru.*

Bibl. : *Lucrări practice de chimie fizică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958.

EBULIOMETRU, aparat care funcţionează pe baza următorului principiu : lichidul care umple partea de jos a dispozitivului este încălzit electric, cu ajutorul unei sîrme înfăşurate pe tubul alungit 1 al e. (vezi fig. 1). Locul în care lichidul

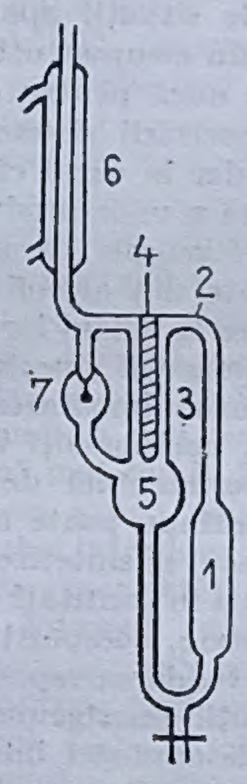


Fig. 1. Ebuliometru.

se încălzeşte pînă la fierbere trebuie activat, adică trebuie acoperit cu pulbere din sticlă obţinută prin fărîmiţarea aceluiaşi tip de sticlă ; pulberea este fixată pe suprafaţa sticlei prin topire. După ce lichidul a ajuns la fierbere, intensitatea încălzirii trebuie menţinută astfel încît vaporii formaţi în tubul 1 să antreneze din lichid şi să stropească astfel destul de energic, prin deschiderea 2, locaşul 4 pentru termometru (acesta este o eprubetă fixată la marginea de sus a tubului mai larg 3). Lichidul se scurge înapoi în vasul 5, iar vaporii din e. trec în refrigerentul 6, unde se condensează. Condensatul se scurge prin numărătorul de picături 7. Această parte a aparatului are o importanţă esenţială, deoarece permite controlul intensităţii încălzirii, deci şi controlul cantităţii de vapori formaţi în unitatea de timp. Dacă numărul de picături este prea mic, căldura nu este suficientă pentru a menţine la temperatura de fierbere partea de sus a tubului 3, şi deci nici spaţiul 4 în care este introdus termometrul. Pentru menţinerea temperaturii uniforme, în spaţiul 4 în care este aşezat rezervorul termometrului se toarnă mercur în eprubetă. Experienţe directe au arătat că atît în tubul 1 cît şi de-a lungul întregului tub pînă la deschiderea 2 care duce în spaţiul 3, lichidul este supraîncălzit cu 0,030 pînă la 0,050K deasupra temperaturii de fierbere. Abia după stropirea cu lichid a suprafeţei eprubetei 4 se consumă în întregime excesul de căldură conţinut în lichidul supraîncălzit, prin evaporarea foarte rapidă a unei cantităţi mici din acest lichid. În urma acestui fapt, în spaţiul 3 se stabileşte echilibrul termodinamic între lichid şi vaporii care umplu această parte a e. Temperatura indicată de termometrul aşezat în lăcaşul 4 corespunde deci exact temperaturii acestui echilibru. Dacă fierberea este suficient de intensă ca să compenseze pierderile datorate schimbului de căldură în partea de sus a e. aparatul funcţionează în mod corect. Încercări făcute cu apă au arătat că intensitatea încălzirii este suficientă atunci cînd prin numărătorul de picături se scurg 8 picături pe minut, deoarece în acest caz, temperatura citită la termometrul din locaşul 4 corespunde temperaturii reale de fierbere a lichidului şi nu prezintă variaţii. Dacă se măreşte intensitatea de încălzire, temperatura nu se modifică pînă în momentul cînd se ajunge la 25 picături pe minut. Dacă se intensifică încălzirea, se observă o creştere treptată a temperaturii, ceea ce dovedeşte că supraîncălzirea devine prea puternică pentru a se mai putea stabili echilibrul termodinamic menţionat mai sus. De aceea pentru fiecare aparat şi fiecare lichid în parte trebuie stabilite limitele inferioară şi superioară ale numărului de picături pentru care aparatul funcţionează corect. Trebuie subliniat că, pentru majoritatea lichidelor organice cu căldură de evaporare mai mică decît cea a apei, numărul de picături trebuie să fie mult mai mare. Pentru benzen, de exemplu, limita inferioară este 40—50 picături/minut, iar cea superioară de 150—160 picături pe minut.
V. şi *Ebuliometrie.*

Bibl.: Lucrări practice de chimie fizică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958.

ECHILIBRU CHIMIC, stare termodinamică a unui sistem cu reacţie chimică, în care concentraţiile componenţilor nu variază în timp. Starea de e. c. este un caz particular al echilibrului termodinamic care implică simultan un echilibru mecanic, termic, de difuzie şi chimic al sistemului. Aceasta presupune pentru sistemele omogene (formate dintr-o singură fază) egalitatea parametrilor mecanic şi termic (de exemplu presiunea şi temperatura), a concentraţiei fiecărui component în orice punct al sistemului şi invariabilitatea lor în timp. Pentru sistemele heterogene (formate din mai multe faze), compoziţia de echilibru poate varia de la o fază la alta, condiţia de echilibru compoziţional fiind egalitatea potenţialelor chimice, nu a concentraţiilor. Din punctul de vedere al e. c., se poate vorbi de reacţii omogene sau heterogene, de reacţii totale sau parţiale. O reacţie chimică este omogenă, dacă toţi participanţii la reacţie se află în aceeaşi fază, în caz contrar este heterogenă. O reacţie este totală dacă cel puţin unul din participanţi dispare complet din sistem pînă cînd sistemul atinge starea finală. Reacţiile omogene sînt în general reacţii parţiale, stabilindu-se un echilibru între reactanţi şi produşii finali. Reacţiile totale practic au loc numai în sisteme heterogene.

I. Condiţia de evoluţie şi de echilibru termodinamic în sisteme închise (care schimbă numai energie cu exteriorul) este definită pe baza principiului II al termodinamicii prin funcţiile : energie internă (u), entalpie (h), energie liberă (f) şi entalpie liberă (g). Expresiile acestor funcţii pentru un sistem închis cu reacţie chimică sînt :

$$du = Tds - Pdv - Ad\xi \qquad (1a)$$

$$dh = Tds + vdP - Ad\xi \qquad (1b)$$

$$df = -sdT - Pdv - Ad\xi \qquad (1c)$$

$$dg = -sdT + vdP - Ad\xi \qquad (1d)$$

în care, prin definiţie, $A\,d\xi \geqslant 0$, (2)

iar u, h, f, g sînt mărimile extensive (care depind de cantitatea de substanță) ale funcțiilor de mai sus, T este temperatura, v — volumul, iar ξ — avansarea reacției. A este afinitatea chimică, definită de De Donder ca fiind totdeauna pozitivă pentru procese ireversibile spontane (reacții chimice, transformări de fază) și egală cu zero pentru procese reversibile (v. *Energie internă*, *Entalpie*, *Energie liberă*, *Entalpie liberă*). Prin combinarea ecuațiilor (1) și (2) rezultă condițiile de echilibru termodinamic și de evoluție pentru sisteme închise fără lucru util:

$$du_{s,v} \leqslant 0, \tag{3a}$$

$$dh_{s,P} \leqslant 0, \tag{3b}$$

$$df_{T,v} \leqslant 0, \tag{3c}$$

$$dg_{T,P} \leqslant 0 \tag{3d}$$

Funcțiile u, h, f și g în condiții s și v, respectiv s și P, T și v, T și P constante, permit stabilirea direcției de evoluție a proceselor spontane (semnul $<$) sau de echilibru (semnul $=$), numindu-se din acest motiv potențiale termodinamice. Se poate arăta că pentru orice sistem închis în care intervine lucrul util (orice categorie de lucru care nu este lucru de volum, de exemplu lucrul electric, lucrul forțelor superficiale etc.) condiția de echilibru termodinamic este (v. *Entalpie liberă*, *Energie liberă*):

$$du_{s,v} \leqslant \delta l_u, \tag{4a}$$

$$dh_{s,P} \leqslant \delta l_u, \tag{4b}$$

$$df_{T,v} \leqslant \delta l_u, \tag{4c}$$

$$dg_{T,P} \leqslant \delta l_u \tag{4d}$$

De asemeni trebuie menționat faptul că pentru sisteme izolate (care nu schimbă nici masă și nici energie cu exteriorul) funcția care dă sensul de variație este entropia (s):

$$ds_{u,v} \leqslant 0 \tag{5}$$

În concluzie, conform principiului II al termodinamicii, au loc spontan numai acele procese însoțite de o scădere a potențialului termodinamic; la echilibru funcția are o valoare minimă și se menține constantă. Ecuația (2) referitor la afinitate chimică sintetizează de fapt ecuațiile (3 *a*, *b*, *c*, *d*). Această mărime prin definiție este o funcție termodinamică ce depinde numai de starea sistemului la un moment dat, nu și de felul transformărilor ce au loc. Ea este egală după cum rezultă din ecuațiile (1 *a*, *b*, *c*, *d*) cu derivatele parțiale ale potențialelor termodinamice în funcție de avansare:

$$A = -\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{s,v} = -\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{s,P} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} \tag{6a}$$

derivate care reprezintă mărimile termodinamice de reacție: energia internă, respectiv entalpia, energia liberă și entalpia liberă de reacție:

$$A = -\Delta^r U_{s,v} = -\Delta^r H_{T,P} = -\Delta^r F_{T,v} = -\Delta^r G_{T,P} \tag{6b}$$

Pe baza afinității chimice Prigogine și Defay stabilesc condiția de e. e. și de stabilitate a acestuia. Astfel, ei consideră că, dacă într-un sistem are loc o perturbație (o modificare a unuia sau a mai multor parametri) care duce la o variație $d\xi > 0$ sau $d\xi < 0$, sistemul rămîne în echilibru dacă entropia produsă în timpul modificării este negativă. Dar entropia produsă raportată la temperatură este egală cu afinitatea chimică $d_{pr}S/T = A$ (v. *Entropie*). Astfel condiția de echilibru și de stabilitate chimică a unui sistem la echilibru într-o stare z este:

$$A_z = 0 \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_z < 0$$

Aceste ecuații particularizate pentru condițiile s și v, s și P, T și v sau T și P constante devin:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{s,v} = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right)_{s,v} > 0 \tag{8 a,b}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{s,P} = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \xi^2}\right)_{s,P} > 0 \tag{9 a,b}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2}\right)_{T,v} > 0 \tag{10a,b}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2}\right)_{T,P} > 0 \tag{11a,b}$$

Dintre toate potențialele termodinamice, cel mai frecvent folosit este g, entalpia liberă, definită în condiții de T și P constante, condiții cel mai ușor controlabile practic. Celelalte cazuri se întîlnesc de asemeni; de exemplu, în condiții de T și v constante au loc reacțiile termostatate într-un spațiu închis (arderile în bomba calorimetrică), la s și P constante au loc reacțiile foarte rapide, deci adiabatice, la presiune constantă (flăcări), și la s și v constante au loc reacțiile adiabatice în sistem închis (arderile în rachete). În condiții de T și P constante, $A = -\Delta^r G_{T,P}$. Ecuația (2) ia forma:

$$\Delta^r G_{T,P}\, d\xi \leqslant 0 \tag{12}$$

sau

$$\Delta^r G_{T,P} w \leqslant 0 \tag{13}$$

în care w este viteza de reacție egală cu raportul $d\xi/dt$. După valoarea lui w și $\Delta^r G_{T,P}$ se disting mai multe cazuri:

1. $w > 0$, deci $\Delta^r G_{T,P} < 0$, reacția decurge „normal", de la stînga la dreapta.
2. $w < 0$, deci $\Delta^r G_{T,P} > 0$, reacția decurge invers, de la dreapta la stînga.
3. a) $w \neq 0 \quad \Delta^r G_{T,P} = 0$
   b) $w = 0 \quad \Delta^r G_{T,P} \neq 0$
   c) $w = 0 \quad \Delta^r G_{T,P} = 0$

Sistemul este în echilibru deoarece produsul $\Delta^r G w = 0$.

a) se exclude deoarece la echilibru $w = 0$;

b) se realizează cînd:

— se consumă integral unul sau mai mulţi reactanţi, după ce reacţia a decurs de la stînga la dreapta ($\Delta^r G_{T,P} < 0$);

— se consumă integral unul sau mai mulţi produşi de reacţie, după ce reacţia a decurs de la dreapta la stînga cu $\Delta^r G_{T,P} > 0$. Ambele situaţii sînt frecvente în sistemele heterogene;

— e. c. este numai aparent, viteza de reacţie este nemăsurabil de mică; de exemplu un amestec de H_2, O_2 şi H_2O la temperatura camerei şi 1 atm necesită în absenţa catalizatorilor $10^{15}-10^{16}$ ani pentru ca X_{H_2O} să varieze cu 1%;

c) este cazul e. c. adevărat, stabil numai în cazul în care este verificată şi ecuaţia (11 *b*): funcţia extensivă, entalpia liberă, are o valoare minimă la echilibru (derivata de ordin II a lui g este pozitivă).

4. E. c. metastabil în care există mai multe valori ale lui ξ în intervalul stoechiometric admisibil (vezi relaţiile (91); (92)) pentru care $\Delta^r G_{T,P} = 0$. Starea stabilă de e. c. corespunde valorii lui g în care acesta atinge minimul global (absolut), iar minimele locale ale lui g corespund unor stări de echilibru metastabil.

5. E. c. indiferent pentru care $\Delta^r G_{T,P} = 0$ pentru orice valoare ξ stoechiometric admisibilă; produsul (13) este nul la echilibru cît şi în timpul desfăşurării reacţiei, aşa încît relaţia (13) nu mai constituie criteriu de echilibru şi de evoluţie. Se folosesc alte criterii legate de variaţia de căldură şi lucru în timp. Un exemplu este reacţia $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ în sistemul format din trei faze pure şi, în general, orice sistem univariant cînd T şi P se află pe curba de echilibru a sistemului. Un mod foarte simplu de a defini starea de e. c. este bazat pe noţiunea de potenţial chimic. Considerînd funcţiile termodinamice u, h, f şi g dependente de parametrii de stare cunoscuţi şi de numărul de moli din fiecare component pentru sisteme închise sau nu, Gibbs stabileşte ecuaţiile ce-i poartă numele:

$$du = Tds - Pdv + \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_j} dn_i \qquad (14\,a)$$

$$dh = Tds + vdP + \sum_i \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{s,P,n_j} dn_i \qquad (14\,b)$$

$$df = -sdT - Pdv + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j} dn_i \qquad (14\,c)$$

$$dg = -sdT + vdP + \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \qquad (14\,d)$$

Notînd:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{s,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i \qquad (15)$$

rezultă de asemeni ecuaţiile Gibbs:

$$du = Tds - Pdv + \sum_i \mu_i\, dn_i \qquad (16\,a)$$

$$dh = Tds + vdP + \sum_i \mu_i\, dn_i \qquad (16\,b)$$

$$df = -sdT - Pdv + \sum_i \mu_i\, dn_i \qquad (16\,c)$$

$$dg = -sdT + vdP + \sum_i \mu_i\, dn_i \qquad (16\,d)$$

Ţinînd cont de relaţia (6 a), se poate scrie pentru oricare din potenţialele termodinamice:

$$A = -\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P} \frac{dn_i}{d\xi} = -\sum_i \nu_i \mu_i \qquad (17)$$

în care

$$\frac{dn_i}{d\xi} = \nu_i \qquad (18)$$

n_i reprezintă numărul de moli din componentul i, iar ν_i — coeficientul stoechiometric.

Rezultă atunci, drept condiţie de e. c. la s şi v, s şi P, T şi v, T şi P constante, ecuaţia:

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \qquad (19)$$

De exemplu, pentru reacţia $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$, condiţia de e. c. este:

$$2\,\mu_{SO_3} - 2\,\mu_{SO_2} - \mu_{O_2} = 0$$

Conform relaţiei (15) valoarea comună a derivatelor parţiale este numită de Gibbs potenţialul chimic al componentului. El este însă conform definiţiei unei mărimi parţial molare, mărimea parţial molară numai a funcţiei g, sens în care se foloseşte:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (20)$$

Rezultă deci că entalpia liberă a unui sistem este egală cu:

$$g = \sum_i n_i \mu_i, \qquad (21\,a)$$

iar energia internă, entalpia şi energia liberă, exprimate în funcţie de potenţialul chimic, sînt respectiv egale cu:

$$u = \sum_i n_i \mu_i + Ts - Pv \qquad (21\,b)$$

$$h = \sum_i n_i \mu_i + Ts \qquad (21\,c)$$

$$f = \sum_i n_i \mu_i - Pv \qquad (21\,d)$$

De asemenea, pentru o substanţă pură,

$$\mu_i^0 = G_i^0. \tag{22}$$

Pentru cazul în care în sistem au loc mai multe reacţii afinitatea chimică a unei reacţii j dintr-un set de r reacţii fiind:

$$A_j = -\left(\frac{\partial g}{\partial \xi_j}\right)_{T,P} = -\sum_i \nu_{ji}\mu_i \tag{23}$$

condiţia de echilibru este:

$$\sum_i \nu_{ji}\mu_i = 0 \quad j = 1, 2 \ldots r \tag{24}$$

De remarcat că metoda propusă de Prigogine şi Defay (ecuaţia 7) bazată pe directa evaluare a entropiei produse în timpul unei perturbaţii este mai generală şi se poate aplica la orice fel de condiţii. Metoda propusă de Gibbs, foarte practică, este aplicabilă numai în condiţiile unuia din cele patru grupuri de variabile.

II. Din punct de vedere termodinamic, ecuaţia unei reacţii chimice este caracterizată prin:

— indicarea naturii chimice a participanţilor la reacţii şi, unde este necesar, caracterizarea structurală (de exemplu forma izomeră);

— indicarea fazei în care se găseşte fiecare participant: starea de agregare, starea alotropă sau polimorfă, precizarea solventului pentru reacţii în soluţie.

— notarea setului de coeficienţi stoechiometrici corespunzînd participanţilor la reacţie care este foarte important, deoarece valorile mărimilor termodinamice de reacţie depind de aceştia. De exemplu pentru reacţia B, acestea sînt de două ori mai mari ca pentru reacţia A:

$$NO + 1/2\ O_2 = NO_2 \quad (A)$$

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 \quad (B)$$

O reacţie chimică se poate simboliza prin ecuaţia:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \tag{25}$$

în care, prin convenţie (Conferinţa IUPAC, 1927), valorile coeficienţilor stoechiometrici sînt negative pentru reactanţi, pozitive pentru produşi şi nule pentru inerţi:

$$\nu_i > 0 \text{ pentru produşi}$$

$$\nu_i < 0 \text{ pentru reactanţi} \tag{26}$$

$$\nu_i = 0 \text{ pentru inerţi.}$$

Astfel, pentru reacţia A, coeficienţii stoechiometrici sînt:

$$\nu_1 = -1; \quad \nu_2 = -1/2; \quad \nu_3 = 1.$$

Numărul de moli, n_i, din fiecare participant la reacţie este interdependent prin mărimea numită avansare. Aceasta este definită ca raportul între variaţia cantităţii unui component (cauzată de reacţia chimică) şi coeficientul său stoechiometric, raport identic pentru toţi participanţii la reacţie conform legii proporţiilor definite:

$$\xi = \frac{n_1 - n_1^0}{\nu_1} = \frac{n_2 - n_2^0}{\nu_2} = \ldots \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \tag{27}$$

în care n_i^0 este cantitatea de component i, aflată iniţial în sistem, n_i — cantitatea de component i aflată la un moment oarecare în desfăşurarea reacţiei, care poate fi şi de echilibru. Atunci, din ecuaţia (27), rezultă că starea de echilibru a unui sistem cu o reacţie se poate exprima funcţie numai o necunoscută ξ, pentru o stare iniţială dată:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi. \tag{28}$$

Pentru un sistem cu mai multe reacţii independente (ai căror coeficienţi stoechiometrici nu se pot obţine prin combinaţii liniare ale coeficienţilor celorlalte reacţii), similar se poate scrie:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^{r} \nu_{ji}\xi_j \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots N \\ j = 1 \ldots r \end{matrix} \tag{29}$$

ν_{ji} reprezintă coeficientul stoechiometric al participantului i la reacţia j, iar ξ_j — avansarea reacţiei j. În vederea programării pe calculator, actual se preferă prezentarea coeficienţilor stoechiometrici într-o formă matriceală compactă, „matricea stoechiometrică", cu indicii de coloană şi de linii i, respectiv j. Astfel, într-un sistem în care are loc formarea acidului bromhidric şi care conţine: H, Br, H_2, Br_2, HBr, sînt posibile trei reacţii independente:

$$2\,Br = Br_2$$

$$2\,H = H_2 \tag{30}$$

$$H + Br = HBr$$

a căror matrice stoechiometrică este:

$$\nu_{ji} = \begin{Vmatrix} H & Br & H_2 & Br_2 & HBr \\ 0 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{31}$$

Rangul matricei stoechiometrice este egal cu numărul de reacţii independente din sistem, reacţii stabilite dintr-un set posibil de reacţii (de exemplu prin metoda de eliminare Gauss).

III. Aplicarea condiţiei de echilibru (19) implică alegerea unui model adecvat pentru potenţialul chimic, care diferă după starea în care se află sistemul omogen: amestec în stare de gaz cu comportare ideală sau reală, soluţii lichide sau solide cu comportare ideală sau reală sau heterogen: gaz-solid, gaz-lichid, lichid-lichid etc. Pentru cîteva din aceste situaţii, modelele de potenţial chimic utilizate sînt:

a) Pentru sisteme de reacţie în fază gazoasă cu comportare ideală modelul potenţialului chimic este:

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i \tag{32}$$

în care μ_i este potențialul chimic al componentei i în amestec, dependent de T, P și compoziție, μ_i^0 — potențialul i standard funcție de T ($\mu_i^0 = \mu_i(P_i = 1\ atm)$), iar P_i — presiunea parțială a componentului i. Înlocuind ecuația (32) în ecuația (10) în care $A = -\Delta^r G_{T,P}$, se obține:

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln P_i \qquad (33)$$

Primul termen, suma potențialelor chimice ale componenților în stare pură, dependent numai de temperatură, reprezintă variația entalpiei libere standard:

$$\Delta^r G_T^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0. \qquad (34)$$

Punînd condiția de echilibru $\Delta^r G_{T,P} = 0$, rezultă că:

$$\Delta^r G_T^0 = -RT \ln \left(\prod_i P_i^{\nu_i}\right)_{ech}. \qquad (35\ a)$$

sau

$$\Delta^r G_T^0 = -RT \ln K_P(T), \qquad (35\ b)$$

în care s-a definit produsul presiunilor parțiale de echilibru ale participanților la reacție ridicate la puterea coeficienților stoechiometrici, ca fiind constanta de echilibru a reacției:

$$K_P(T) = \prod_i (P_i^{\nu_i})_{ech}. \qquad (36)$$

Variația de entalpie de reacție este atunci:

$$\Delta^r G_{T,P} = -RT \ln K_P(T) + RT \ln \prod_i (P_i^{\nu_i}) \qquad (37)$$

Notînd produsul $\prod_i (P_i^{\nu_i}) = Q_P$, care corespunde la o stare oarecare sistemului într-un moment dat, numită „stare cu restricție", rezultă:

$$\Delta^r G_{T,P} = -RT \ln K_P(T)/Q_P, \qquad (38)$$

ecuație denumită, ca și ecuația (35 *b*), izoterma de reacție van't Hoff (1866). Cele două expresii ale izotermei de reacție dau o semnificație diferită funcțiilor $\Delta^r G_T^0$ și $\Delta^r G_{T,P}$. Astfel, funcția $\Delta^r G_T^0$ indică poziția echilibrului dintr-o reacție dată, proporția între reactanți și produși în amestecul de echilibru. Dacă $\Delta^r G_T^0 < 0$, constanta de echilibru $K_P(T) > 1$, deci la echilibru amestecul conține o proporție mai mare de produși. Pentru $\Delta^r G_T^0 > 0$, $K_P(T) < 1$; la echilibru, amestecul conține în proporție mai mare reactanți. Concluzia este valabilă pentru $\nu_i = 1$ deoarece coeficienții stoechiometrici influențează și ei proporția reactanți — produși. Funcția $\Delta^r G_{T,P}$ indică sensul de evoluție a sistemului și a reacției de la o stare oarecare „cu restricții" (Q_P) către starea de echilibru propriu-zis (K_P).

— pentru $Q_P < K_P$ rezultă $\Delta^r G_{T,P} < 0$, deci reacția va decurge spontan în sensul reactanți → produși pentru atingerea echilibrului.

— pentru $Q_P > K_P$, rezultă $\Delta^r G_{T,P} > 0$, deci reacția decurge spontan în sensul produși → reactanți pentru atingerea echilibrului.

— pentru $Q_P = K_P$, $\Delta^r G_{T,P} = 0$, sistemul se află la echilibru. În exemplul din partea *V*, este calculată funcția extensivă entalpie liberă a sistemului $g_{T,P} = \sum_i n_i \mu_i$, care prin relația (28) este dependentă de avansare: $g_{T,P} = f(\xi)$. În fig. 2, g este reprezentată grafic funcție de avansare, obținîndu-se curba IEP, ale cărei puncte reprezintă „stări cu restricție". Panta tangentei într-un punct la curba $g(\xi)$ reprezintă $\Delta^r G_{T,P}$ conform ecuației (6 *a*). Se observă că în orice punct al curbei de pe ramura E, panta tangentei este negativă, $\Delta^r G_{T,P}^0 < 0$ sistemul evoluează spre echilibru în sensul reactanți → produși. Pe ramura EF, panta tangentei este pozitivă, deci $\Delta^r G_{T,P} > 0$ sistemul evoluează spre echilibru în sensul produși → reactanți. Minimul E reprezintă starea de echilibru căreia îi corespunde valoarea $\Delta^r G_T^0$. Exprimarea constantei de echilibru $K_P(T)$ se poate face și în alte moduri: prin fracții molare, numere de moli, concentrații molare. Se definesc astfel:

$$K_X = \prod_i (X_i^{\nu_i})_{ech}. \qquad (39\ a)$$

$$K_n = \prod_i (n_i^{\nu_i})_{ech}, \qquad (39\ b)$$

$$K_C = \prod_i (C_i^{\nu_i})_{ech}. \qquad (39\ c)$$

Pentru gaze ideale, fiind valabile ecuațiile:

$$P_i = X_i P = n_i P / \sum n_i = C_i RT \qquad (40)$$

se obțin relațiile de legătură:

$$K_P(T) = K_X P^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} = K_C (RT)^{\Delta\nu} \qquad (41)$$

în care $\Delta\nu = \sum \nu_i$, P este presiunea totală în sistem; X_i — fracția molară, C_i — concentrația molară. Cele patru constante de echilibru sînt numeric egale cînd $\Delta\nu = 0$. De exemplu pentru reacția:

$$H_2(g) + I_2(g) = 2\,HI(g)$$

$$K_P = K_X = K_C = K_n.$$

Pentru reacția:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) = 2\,NH_3(g)$$

valoarea constantei de echilibru diferă după modul de exprimare. În general trebuie specificate unitățile folosite pentru presiuni parțiale, concentrații etc. Ecuațiile (36) și (39 *a*, *b*, *c*) reprezintă exprimări termodinamice ale legii acțiunii maselor, lege empirică stabilită de Guldberg și Waage (1863). Conform acestei legi, din punct de vedere cinetic, o. c. este un echilibru dinamic în care reacția are loc în cele două sensuri, cu viteze egale.

b) Pentru un sistem de reacţie în fază gazoasă cu comportare reală modelul potenţialului chimic este:

$$\mu_i(T,P,X_i) = \mu^0(T) + RT \ln f_i(T,P,X_i) =$$

$$= \mu^0(T) + RT \ln \varphi_i(T,P,X_i)P_i \qquad (42)$$

în care f_i, φ_i sînt fugacitatea, respectiv coeficientul de fugacitate al componentului i, funcţii termodinamice dependente de T,P,X. Între ele există relaţia:

$$f_i = \varphi_i P_i \qquad (43)$$

cu condiţiile limită:

$$\lim_{P\to 0} f_i = P \qquad \lim_{P\to 0} \varphi_i = 1 \qquad (44)$$

Aplicînd condiţia de echilibru (19), rezultă:

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln f_i = 0 \qquad (45)$$

şi

$$\Delta^r G_T^0 = - RT \ln \prod_i (f_i^{\nu_i})_{ech} = - RT \ln K_f. \qquad (46)$$

Constanta de echilibru exprimată prin fugacitate este egală cu:

$$K_f = \prod_i (f_i^{\nu_i})_{ech} = \prod_i (\varphi_i P_i) = K_\varphi K_P, \qquad (47)$$

unde K_P reprezintă termenul ce cuprinde coeficienţii de fugacitate, formal asemănător cu o constantă de echilibru. În cazul comportării ideale: $K_\varphi = 1$, $K_f = K_P$.

c) Pentru sisteme de reacţii formate din soluţii în stare lichidă sau solidă cu comportare ideală, expresia potenţialului chimic este:

$$\mu_i(T,P,X_i) = \mu_i(T,P,X_i^*) + RT \ln X_i \qquad (48)$$

în care X_i^* reprezintă compoziţia standard exprimată prin fracţii molare. Starea standard se stabileşte folosind:

— convenţia Raoult în care se alege ca stare standard, starea de component pur a speciei i în sistem la T şi P constante $X_i^* \to 1$; expresia potenţialului chimic este în acest caz:

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^{0*}(T,P) + RT \ln X_i, \qquad (49)$$

unde μ_i^{0*} este potenţialul standard al componentului dependent de T şi P.

— convenţia Henry, care alege ca stare standard starea de diluţie infinită a speciei i la T şi P: $X_i^* \to 0$; expresia potenţialului chimic este în acest caz:

$$\mu_i(T,P,X_i) = \mu_i^{*II}(T,P) + RT \ln X_i \qquad (50)$$

în care μ_i^{*II} din potenţialul standard definit după convenţia Henry.

Expresiile (49) şi (50) nu sînt identice, din care cauză notaţia este diferită. Pentru soluţii cu comportare reală, expresia potenţialului chimic este:

$$\mu_i(T,P,X_i) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln a_i(T,P,X_i) \qquad (51\,a)$$

sau

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln \gamma_i(T, P, X_i)X_i \qquad (51\,b)$$

în care a_i este activitatea termodinamică, iar γ_i — coeficientul de activitate funcţie de parametrii T,P,X_i:

$$\lim_{X_i\to 1} a_i = X_i \qquad \lim_{X_i\to 1} \gamma_i = 1 \text{ (conform legii Raoult)} \qquad (52)$$

şi

$$\lim_{X_i\to 0} a_i = X_i \qquad \lim_{X_i\to 0} \gamma_i = 1 \text{ (conform legii lui Henry)} \qquad (53)$$

Activitatea termodinamică se mai poate exprima şi în funcţie de molalităţi sau molarităţi, obţinîndu-se alte expresii ale potenţialului chimic, respectiv ale constantelor de echilibru:

$$\mu_i(T,P,m_i) = \mu_i^m(T,P) + RT \ln \gamma_i^m m_i \qquad (54)$$

şi

$$\mu_i(T,P,C_i) = \mu_i^C(T,P) + RT \ln \gamma_i^C C_i \qquad (55)$$

în care m reprezintă molalitatea, iar C — concentraţia molară; γ_i^m şi γ_i^C — coeficienţii de activitate exprimaţi prin m_i sau C_i. Desigur că valorile potenţialelor chimice diferă după modul de exprimare a activităţii şi de alegere a stării standard. Aplicînd condiţia de echilibru se poate scrie similar ca pentru gaze:

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i^* + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = 0 \qquad (56)$$

$$\Delta^r G_T^0 = - RT \ln \prod_i (a_i^{\nu_i})_{ech} = - RT \ln K_a \qquad (57)$$

în care

$$\Delta^r G_T^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^* \qquad (58)$$

şi

$$K_a = \prod_i (a_i^{\nu_i})_{ech} = \prod_i (\gamma_i X_i)_{ech}^{\nu_i} = K_\gamma K_X \qquad (59\,a)$$

sau

$$K_a^m = K_\gamma^m K_m, \quad K_a^C = K_\gamma^C K_C \qquad (59\,b,c)$$

unde $\Delta^r G_T^0$ este entalpia liberă standard de reacţie corespunzătoare stării standard, K_a — constanta de echilibru exprimată prin activităţi termodinamice, K_X, K_m, K_C — constante de echilibru exprimate prin fracţii molare, respectiv molalităţi, molarităţi, iar K_γ — un termen ce cuprinde coeficienţii de activitate.

d) Cazurile *a—c* se referă la sisteme de reacţie omogene, în care participanţii la reacţie se găsesc în aceeaşi fază. Un caz mai complex îl constituie sistemele heterogene în care participanţii la reacţie sînt în faze diferite: *s—g*, *g—l*, *l—l* etc. În general, pentru aceste sisteme compoziţia de echilibru variază de la o fază la alta şi se poate vorbi de un e. c. al fiecărei faze în parte. O abordare mai simplă se poate realiza în unele situaţii particulare: faze condensate pure în contact cu gaz, solide pure şi soluţii etc. Astfel pentru sistemele heterogene pentru care unii participanţi la reacţie sînt în fază solidă sau lichidă pură, şi alţi participanţi sînt gaze, expresia constantei de echilibru ia o formă mai simplă. Deoarece activităţile fazelor condensate pure sînt egale cu unitatea, conform definirii stării standard, constanta de echilibru se referă numai la faza gazoasă:

$$K_a = \prod_i (a_{i,g}^{\nu_i})_{ech} \qquad (60)$$

Constanta de echilibru se exprimă prin activităţi, fugacităţi, presiuni etc. De exemplu, pentru reacţia heterogenă ce are loc la furnalul metalurgic (reacţia Boudouard):

$$C\,(s) + CO_2\,(g) = 2\,CO\,(g) \qquad (61)$$

expresia constantei de echilibru este:

$$K_a = \frac{a_{CO}^2}{a_{CO_2}}, \text{ deoarece } a_{C(s)} = 1.$$

Un alt caz este echilibrul heterogen a două soluţii topite ce se comportă ideal (echilibru *l—l*):

$$Mn_{(l_1)} + FeO_{(l_2)} = MnO_{(l_2)} + Fe_{(l_1)}$$

Cele două soluţii sînt: amestecul topit de oxizi FeO şi MnO şi amestecul de metale topite Fe şi Mn. Constanta de echilibru se poate exprima simplu prin fracţii molare:

$$K_a = K_X = \frac{X_{MnO}}{X_{FeO} X_{Mn}} \qquad (62)$$

în care $X_{Fe} = 1$, deoarece cantitatea de fier este mult mai mare decît cea de mangan. Pentru echilibrul de reducere a oxidului de fier cu hidrogen se disting două cazuri, funcţie de temperatură:

$$FeO\,(s) + H_2\,(g) = Fe\,(s) + H_2O\,(g) \qquad (63)$$

cu constanta de echilibru:

$$K_a = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}}$$

sau: FeO (soluţie în fier (l)) + $H_2\,(g)$ = Fe (l) + $H_2O\,(g)$, cu: $K_a = \dfrac{a_{H_2O}\, a_{Fe}}{a_{H_2}\, a_{FeO}}$

Deoarece, la 1600°C solubilitatea FeO topit este foarte mică ($X_{FeO} \approx 0{,}007$), se poate considera Fe(l) ca fază pură, deci $a_{Fe(l)} = 1$ şi

$$K_a = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{FeO}} \text{ sau } K_a \cong \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \gamma_{FeO} X_{FeO}}. \qquad (64)$$

Se poate spune că e.c. heterogen necesită o atenţie deosebită; el cuprinde o serie întreagă de reacţii de mare importanţă practică din care se pot aminti: toate reacţiile catalizate heterogen, reacţiile de descompunere termică (disociere) a carbonaţilor, oxizilor, sulfurilor, reacţiile de disociere a hidraţilor cristalini, a amoniacaţilor etc. În general, după cum se va vedea şi mai departe, problema echilibrului heterogen implică dificultăţi importante atît din punct de vedere experimental cît şi al calculului teoretic.

IV. Influenţa a diferiţi factori asupra e. c. a fost formulată de către Le Chatelier (1884) şi Braun (1887) prin principiul care le poartă numele: „Dacă asupra unui sistem se efectuează o perturbaţie, atunci în sistem se produce o modificare ce tinde să atenueze perturbaţia impusă". Prin perturbaţii se înţelege o modificare a uneia sau a mai multe variabile ce determină starea de echilibru (de exemplu P, T, compoziţie). După această formulare empirică, o tratare cantitativă aparţine lui Ehrrenfest şi Planck. De asemeni Prigogine şi Defay, bazîndu-se pe conceptul de entropie produsă, stabilesc relaţii ce permit să se prevadă influenţa factorului mecanic (P), termic (T) şi de compoziţie asupra stării de e. c. Ei formulează teorema moderaţiei, conform căreia, într-un sistem compus la o perturbare, are loc o moderaţie, adică o modificare care readuce sistemul în stare de echilibru. Această formulare este cea mai generală şi se aplică în unele cazuri şi pentru transformări ireversibile. Influenţa factorilor asupra e.c. poate fi analizată prin influenţa a) asupra avansării reacţiei sau b) asupra constantei de echilibru.

a) Se consideră variaţia entalpiei de reacţie pentru o stare oarecare cu „restricţie" în desfăşurarea reacţiei, ca dependentă de parametrii termodinamici T, P, ξ:

$$\Delta^r G_{T,P} = f(T, P, \xi). \qquad (65)$$

Diferenţiala totală a funcţiei este:

$$d(\Delta^r G_{T,P}) = \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial T}\right]_{P,\xi} dT + \left[\frac{\Delta^r G_{T,P}}{\partial P}\right]_{T,\xi} dP + \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial \xi}\right] d\xi \qquad (66)$$

Ştiind că:

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial T}\right]_{P,\xi} = -\Delta^r S_{T,P}; \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial P}\right]_{T,\xi} = \Delta^r V_{T,P} \qquad (67); (68)$$

în care $\Delta^r S_{T,P}$ este entropia de reacţie şi $\Delta^r V_{T,P}$ este variaţia de volum ce însoţeşte reacţia, rezultă:

$$d(\Delta^r G_{T,P}) = -\Delta^r S_{T,P} dT + \Delta^r V dP + \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{d\xi}\right] d\xi \qquad (69a)$$

sau

$$d(\Delta^r G_{T,P}) = \frac{\Delta^r G_{T,P} - \Delta^r H_{T,P}}{T} dT + \Delta^r V dP + \frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{d\xi} d\xi, \quad (69\,b)$$

La echilibru: $\Delta^r G_{T,P} = 0$ și $d(\Delta^r G_{T,P}) = 0$
Atunci:

$$\frac{-\Delta^r H_{T,P}}{T} dT + \Delta^r V dP + \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial \xi}\right]_e d\xi e = 0 \quad (70)$$

Pentru condiția de presiune constantă, rezultă variația avansării de reacție cu temperatura:

$$\left(\frac{d\xi e}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r H_{T,P}}{T} \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial \xi}\right]_e \quad (71)$$

Deoarece din condiția de echilibru se cunoaște că:

$$\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial \xi} \equiv \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (72)$$

se observă că derivata $\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_P$ are același semn cu căldura de reacție $\Delta^r H_{T,P}$; deci:
— pentru reacții endoterme în care $\Delta^r H_T > 0$, avansarea crește cu creșterea temperaturii;
— pentru reacții exoterme în care $\Delta^r H_{T,P} < 0$, avansarea scade cu creșterea temperaturii;
— pentru reacții nuloterme, $\Delta^r H \cong 0$, avansarea practic nu depinde de temperatură.
În fig. 1 este redat efectul temperaturii asupra e. c. În condiții

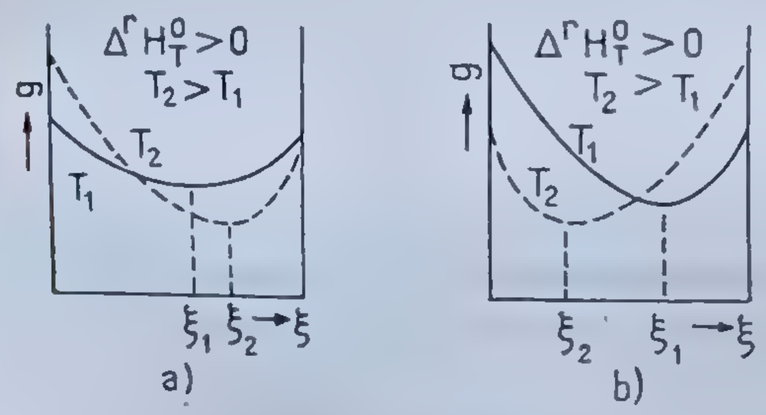


Fig. 1. Efectul temperaturii asupra echilibrului chimic.

de temperatură constantă, rezultă variația avansării de echilibru cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -\Delta^r V \Big/ \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial \xi}\right]_e \quad (73)$$

sau

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial P}\right)_T = -\Delta^r V \Big/ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi_e^2}\right)_{T,P} \quad (74)$$

Se observă că variația avansării de echilibru a reacției depinde de semnul de variație al lui $\Delta^r V$.
— Pentru $\Delta^r V > 0$, creșterea presiunii duce la micșorarea avansării;
— Pentru $\Delta^r V < 0$, creșterea presiunii duce la mărirea avansării;
— Pentru $\Delta^r V = 0$, efectul presiunii este nul.
Ecuațiile (71) și (74) sînt în acord cu principiul lui Le Chatelier-Braun și cu teorema moderației a lui Prigogine și Defay.
b) Pentru a obține influența temperaturii și a presiunii asupra constantei de echilibru se folosește ecuația izotermei de reacție (ecuația 59) în care constanta de echilibru este exprimată în forma cea mai generală, prin activități, și ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta^r G^0}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{-\Delta^r H_T^0}{T^2} \quad (75)$$

Prin combinarea celor două ecuații rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r H_T^0}{RT^2} \quad (76)$$

și

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta^r V^0}{RT} \quad (77)$$

în care $\Delta^r V^0 = \left[\frac{\partial(\Delta^r G^0)}{\partial P}\right]_T$ (78)

O comparație între relațiile (72), (74) și, respectiv, (76), (77) arată că se pot trage aceleași concluzii ca în cazul avansării: variația constantei de echilibru cu temperatura depinde de semnul entalpiei de reacție și variația cu presiunea depinde de semnul lui $\Delta^r V$. De exemplu, pentru o variație a volumului, $\Delta^r V = -10 \cdot 10^{-6} m^3$, constanta de echilibru crește de 1,5 ori la o variație de 1 kb (1000 atm) și de 60 de ori la o variație de 40 kb, neglijînd variația lui $\Delta^r V$ cu presiunea. Valoarea lui $\Delta^r V$ depinde de tipul transformării chimice, de exemplu depinde de numărul de covalențe, de ruperea sau formarea de structuri ciclice etc. Ca exemple de reacții favorizate de creșterea presiunii sînt reacțiile de polimerizare vinilică ce decurg cu micșorare de volum, în timp ce reacțiile de disociere în gaze și de depolimerizare sînt favorizate de presiuni mici. În cazul particular al sistemului de reacție gazos ideal, izobara de reacție (76) se folosește în forma:

$$\left[\frac{\partial \ln K_P(T)}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta^r H_T^0}{RT^2} \quad (79)$$

Variația constantei de echilibru K_P cu presiunea este nulă, conform modelului adoptat pentru potențialul chimic (ecuația 32):

$$\left[\frac{\partial \ln K_P}{\partial P}\right]_T = 0 \quad (80)$$

Folosind ecuația (81) de legătură între K_P și K_X și ecuațiile (79, 80) se poate obține ecuația (82) din care rezultă influența presiunii asupra e. c. în acest caz:

$$K_X = K_P P^{-\Delta\nu} \quad (81)$$

$$\left[\frac{\partial \ln K_X}{\partial P}\right]_T = -\frac{\Delta\nu}{P} \quad (82)$$

Variația lui K_X cu P depinde de semnul lui $\Delta\nu$, în același mod ca în cazul variației lui K_a cu $\Delta^r V$. Prin integrarea ecuației (79) rezultă o ecuație de calcul a constantei de echilibru la o temperatură T_2 dacă se cunoaște valoarea acesteia la o temperatură T_1 și dependența de temperatură a entalpiei de reacție $\Delta^r H^0(T)$:

$$\ln K_P(T_2) - \ln K_P(T_1) = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta^r H^0(T)}{T^2}\, dT \qquad (83)$$

Prin aproximare, pe domenii relativ restrînse de temperatură, se poate considera $\Delta^r H_T^0 = const$; atunci ecuația (83) ia o formă mai simplă:

$$\ln K_P(T_2) - \ln K_P(T_1) = \frac{\Delta^r H_T^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (84)$$

sau:

$$\ln K_P(T) = -\frac{\Delta^r H_T^0}{R}\frac{1}{T} + B \qquad (85)$$

în care B este o constantă. Ecuația (85) pune în evidență faptul că dependența $K_P = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ este o dreaptă, din a cărei pantă se poate calcula $\Delta^r H_T^0$.

Constantele de echilibru se determină experimental sau se calculează. Determinarea experimentală se realizează prin măsurarea directă sau indirectă a concentrațiilor participanților la reacție. Măsurătorile se fac prin metode chimice sau fizice fără a deplasa echilibrul stabilit. Pentru aceasta se procedează la înghețarea echilibrului prin răcire rapidă, îndepărtarea contactului cu catalizatorul, separarea unei porțiuni dintr-o fază etc. Ca metode fizice se folosesc: măsurarea constantei dielectrice, a conductibilității termice sau electrice, extincției spectrale, indicelui de refracție etc. Cunoscînd compoziția de echilibru (exprimată prin X, C sau m) se determină constantele de echilibru conform ecuațiilor (36), (47) sau (59 *a*, *b*) pentru care este desigur necesară și cunoașterea coeficienților de activitate sau a coeficienților de fugacitate: $\gamma_i(T, P, X_i)$ și $\varphi_i(T, P, X_i)$. Calcularea constantei de echilibru se face pe baza izotermei de reacție (ecuațiile 35 *b*, 46, 57) din entalpia liberă standard de reacție. Aceasta se determină din: *a*) mărimi tabelate la 298 K și 1 atm ale entalpiilor standard de formare și de ardere, ale entropiilor standard și ale entalpiilor libere standard de formare; *b*) din valori tabelate ale funcțiilor de entalpie liberă $\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)$ sau ale funcțiilor de entalpie $\left(\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}\right)$; *c*) din măsurători de t.e.m. a elementelor galvanice. Astfel, pentru o reacție chimică oarecare, se poate calcula constanta de echilibru din mărimi termodinamice de reacție pe baza izotermei de reacție și a relației de legătură între funcțiile $\Delta^r G_T^0$, $\Delta^r H_T^0$ și $\Delta^r S_T^0$:

$$\Delta^r G_T^0 = -RT \ln K_P \qquad (86)$$

$$\Delta^r G_T^0 = \Delta^r H_T^0 - T\,\Delta^r S_T^0. \qquad (87)$$

Funcțiile $\Delta^r H_T^0$, $\Delta^r S_T^0$ se calculează din mărimi tabelate la 298 K folosind legea lui Hess și Kirchoff (v. *Entalpie de reacție*, *Entropie de reacție*). Din măsurători de tensiuni electromotoare se calculează $\Delta^r G_T^0$ prin relația:

$$\Delta^r G_T^0 = -nFE^\circ \qquad (88)$$

în care E° este tensiunea electromotoare standard, F — constanta lui Faraday; n — numărul de electroni transferați. Un exemplu de reacție chimică de echilibru abordată atît experimental cît și prin calcul este reacția de sinteză sau disociere a HI (Bodenstein), la temperaturi cuprinse între 300 și 500°C. Cunoscînd cantitatea de I_2 (cîntărită) și de H_2 (volum măsurat în anumite condiții) introduse în reacție și apoi, după o răcire rapidă a amestecului, determinînd compoziția de echilibru, se poate calcula constanta de echilibru. Din date termodinamice se obține de asemenea o valoare calculată. Între cele două valori există o bună concordanță.

V. Calcularea compoziției de echilibru (finale) cînd se cunoaște compoziția inițială, pentru un sistem închis, este o problemă clasică a c. c. În practică se mai pune și problema inversă, determinarea compoziției inițiale care să ducă la compoziția finală dorită, care este mult mai dificilă și care necesită pentru realizare condiții suplimentare. În general se abordează probleme sub primul aspect a cărui dificultate depinde de sistemul în studiu. Rezolvarea este simplă pentru sistemele omogene și ideale, cu o singură reacție, în condiții de temperatură și presiune constante. Calculul se complică atunci cînd cel puțin una din aceste condiții nu este îndeplinită. *a*) Pentru exemplificare se prezintă modul de calcul al compoziției de echilibru în cazul sistemelor gazoase cu o reacție chimică, la T și P constante. Calculul compoziției chimice se reduce la aflarea unei singure necunoscute, avansarea de echilibru din care apoi se calculează concentrațiile fiecărui participant la reacție (ecuația 28). Acest lucru se realizează folosind expresia constantei de echilibru sau a funcției extensive entalpia liberă. Pentru primul caz se consideră constanta de echilibru pentru o reacție oarecare într-un sistem de gaze cu comportare reală, K_f exprimată în funcție de numărul de moli prin constanta K_n:

$$K_f = K_\varphi K_P(T) = K_\varphi K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} \qquad (89\,a)$$

Știind că: $n_i = n_i^0 + \nu_i\xi$ și $\sum n_i = \sum n_0^i + (\Delta\nu)\xi$ (90)

se obține o expresie a constantei de echilibru funcție de cantitățile inițiale, n_i^0, din fiecare component:

$$K_f = K_\varphi \left[\frac{P}{\sum n_i^0 + (\Delta\nu)\xi}\right]^{\Delta\nu} \prod_i (n_i^0 + \nu_i\xi)^{\nu_i} \qquad (89\,b)$$

Fiind cunoscute T, P, n_i^0 și K_f calculate din date termochimice se calculează valoarea lui ξ_e ce satisface ecuația (89 *b*), în general neliniară și de ordin > 2. În cazul comportării ideale a gazelor, $K_\varphi = 1$; K_P se calculează din date termodinamice tabelate; se obține o ecuație cu o necunoscută, ξ_e, care se rezolvă, dacă $n > 2$, printr-o metodă numerică, de exemplu metoda încadrării rădăcinii sau metoda Newton-Raphson. Pentru comportare reală se pune problema calculării constantei K_φ dependentă de T, P și compoziție. Considerînd aproximarea Lewis-Randall: φ_i (amestec) = φ_i (component pur), constanta K_φ devine dependentă numai de T și P și se poate calcula cu o ecuație de stare adecvată sau folosind diagrame generalizate. În cazul general, K este dependentă și de compoziție, $K = f(T, P, X_1, X_2 \ldots)$; rezolvarea ecuației (89 *b*) se face practic iterativ.

— se consideră $K_\varphi = 1$ și se calculează compoziția de echilibru;

— pentru compoziția calculată se determină valoarea funcției $K_\varphi(T,P,X_1^{(j)}, X_2^{(j)} \ldots) \neq 1$;
— cu valoarea K_φ astfel calculată se obține o nouă compoziție de echilibru X_1^{j+1}, X_2^{j+2}, ...
— se calculează modulele $|X_1^{(j+1)} - X_1^{(j)}|, |X_2^{(j+1)} - X_2^{(j)}|$.
Dacă aceste module sînt mai mici decît valoarea admisă ca aproximare bună a calculului, compoziția $(j+1)$ este cea căutată. Dacă nu este îndeplinit criteriul de convergență, se atribuie $X^{(j)} := X^{(j+1)}$ și se reia calculul de la etapa a doua. Dacă apar probleme de neconvergență și de neunicitate a soluției, o informație necesară este aceea că ξ_e aparține unui domeniu de valori ξ', ξ'' care se poate evalua. Considerînd consumarea totală a reactanților, respectiv a produșilor, se pot scrie, folosind ν_i negativ pentru reactanți și ν_i pozitiv pentru produși, ecuațiile :

$$n_i = n_i^0 - \nu_i \xi \text{ pentru reactanți}$$

$$\xi = \frac{n_i^0}{\nu_i} \quad \xi' = \min\left\{\frac{n_i^0}{\nu_i}\right\} \tag{91}$$

și :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \text{ pentru produși}$$

$$\xi = -\frac{n_i^0}{\nu_i}, \quad \xi'' = \max\left\{-\frac{n_i^0}{\nu_i}\right\} \tag{92}$$

Domeniul $\xi_e \in [\xi', \xi'']$ este deschis pentru echilibre într-o singură fază și închis pentru echilibre heterogene, în care este posibilă consumarea integrală a unui participant la reacție. Pentru un sistem în care sînt posibile mai multe reacții, calcularea avansării de reacție pentru r reacții independente se face prin rezolvarea sistemului de ecuații exprimat prin relația :

$$K_{f,j} = K_{\varphi,j} \frac{P}{\sum_i (n_i^0 + \sum_j \nu_{ij}\xi_j)} \prod_j (n_i^0 + \sum_j \nu_{ij}\xi_j)^{\nu_{ji}}$$

$$i = 1 \ldots c \tag{93}$$

$$j = 1 \ldots r$$

În cazul folosirii expresiei entalpiei libere extensive a sistemului, se consideră ecuația :

$$g_{T,P} = \sum_i n_i \mu_i$$

în care μ_i este exprimat prin modelul potențialului chimic pentru gaz ideal, ecuația (32). Atunci :

$$g_{T,P} = n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{n_i}{\sum n_i} P\right) \tag{94}$$

sau

$$g_{T,P} = \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi)\mu_i^0 + RT \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) \ln \left[\frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{\sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi)}\right] \tag{95}$$

Se observă că s-a obținut o expresie pentru g funcție de ξ, în care n_i^0, cantitățile inițiale din fiecare component, și P, presiunea totală în sistem, sînt cunoscute. Avansarea de echilibru se obține prin minimizarea funcției $g(\xi)$, conform condiției de echilibru :

$$\min\ g(\xi) = \sum_i n_i \mu_i \text{ pentru } n_i \geqslant 0 \tag{96}$$

Metoda se aplică la sisteme de gaz cu comportare ideală cu una sau mai multe reacții chimice.

Exemplu. Pentru reacția $H_2(g) = 2\,H(g)$ să se calculeze numeric și grafic compoziția de echilibru la 400 K și 1 atm, dacă se știe că în sistem se află inițial cantități echimoleculare de H_2 și H. Se cunoaște entalpia liberă standard de formare la 1 atm și 400 K a hidrogenului atomic, $\Delta^f G^0_{400K,1atm} = -15\,480\ J \cdot mol^{-1}$. Se consideră comportare ideală. Folosind expresia (28) se poate scrie :
— inițial : $n^0_{H_2} = 1$; $n^0_H = 1$
— la echilibru : $n_{H_2} = 1 - \xi$, $n_H = 1 + 2\xi$, $\sum n_i = 2 + \xi$
Expresia constantei de echilibru este conform ecuației (41)

$$K_P = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} = \frac{n_H^2}{n_{H_2}} \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} = \frac{1+2\xi}{(1-\xi)(2+\xi)}$$

Valoarea constantei de echilibru, folosind izoterma de reacție (35 *b*), este :

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta^r G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{15\,480}{8{,}314 \cdot 400}\right)$$

Rezolvînd ecuația $K_P = f(\xi)$, rezultă :

$$\xi = 0{,}4385, \quad n_H = 1{,}869 \text{ moli}, \quad n_{H_2} = 0{,}565 \text{ moli}.$$

Grafic, același rezultat se poate obține prin minimizarea funcției $g(\xi)$ sau rezolvarea ei neliniară. Folosind ecuațiile (21 *a*, 22 și 32) se poate scrie :

$$g = n_{H_2}\mu_{H_2} + n_H \mu_H$$

$$\mu_{H_2} = RT \ln X_{H_2} P = RT \ln \frac{1-\xi}{2+\xi}$$

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln X_H P = -15\,480 + RT \ln \frac{1+2\xi}{2+\xi}$$

După însumare și rearanjare se obține :

$$g = -15480 - 30960 + 33257[(1+2\xi)\ln(1+2\xi) - (2+\xi)\ln(2+\xi)]$$

În fig. 2 este prezentat graficul fracției $g(\xi)$ pentru diferite valori ale lui ξ, din care rezultă că minimul funcției corespunde la o valoare $\xi_e = 0{,}434$ pentru care $\Delta^r G^0_T = -72\,800$ J.

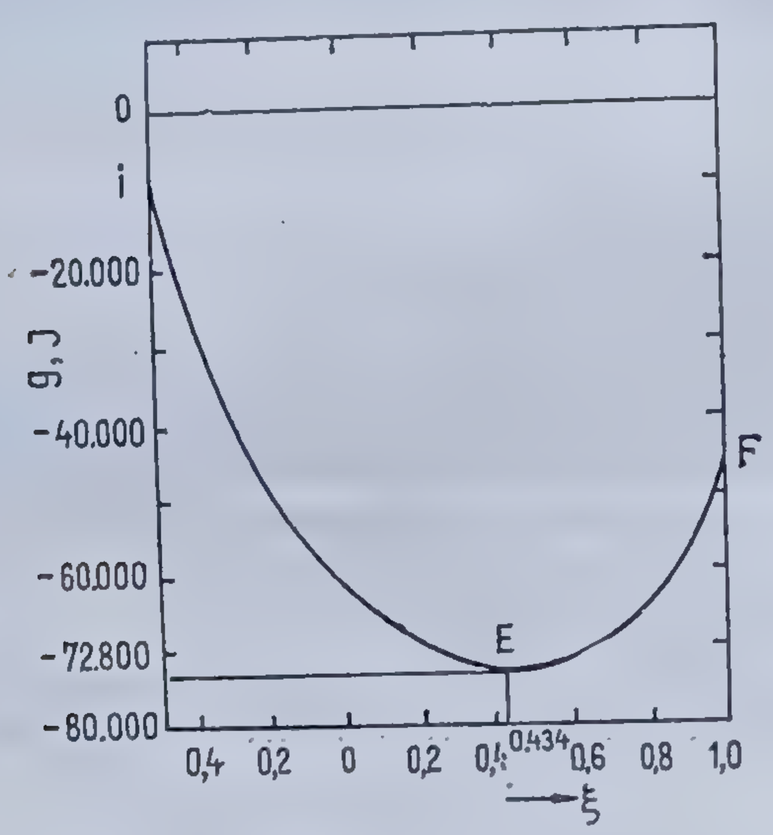


Fig. 2. Dependența entalpiei libere g de avansare pentru sistemul termodinamic $H_2(g) = 2\,H(g)$ la 400 K și 1 atm.

b) Calculul compoziției de echilibru în sisteme de reacții în soluții lichide sau solide, formal, se poate aborda similar ca în gaze.

Abordarea termodinamică, care necesită cunoașterea proprietăților sistemului de reacție, a funcțiilor activitate dependente de temperatură, presiune, compoziție, ca și abordarea matematică nu este încă rezolvată. Activitățile termodinamice pentru sisteme cu număr de componenți mai mare decît doi necesită noi metode experimentale, noi metode de calcul (de exemplu se propun metode de calcul bazate pe proprietățile termodinamice ale substanțelor pure sau ale sistemelor binare). Calculul compoziției de echilibru în sisteme cu abateri de la idealitate este încă puțin dezvoltat.

c) În cazul sistemelor heterogene, gradul de avansare a reacției se urmărește mai greu deoarece variațiile concentrațiilor în diferite faze nu sînt proporționale cu coeficienții stoechiometrici. În plus, foarte multe reacții heterogene pot avea loc total, prin consumarea integrală a unui produs sau a unui reactant. În general sînt totale acele reacții în care participanții sînt numai faze condensate pure (de exemplu reacțiile 63). Nu sînt totale reacțiile în care un reactant și un produs sînt în aceeași fază. Un mod de abordare general constă în calcularea entalpiilor libere de reacție în stare inițială, $(\Delta^r G_{T,P})$, în stare de epuizare totală a produsului de reacție deficitar $(\Delta^r G_{T,P})$ și în stare de epuizare totală a reactantului deficitar $(\Delta^r G_{T,P})$. Sînt posibile următoarele cazuri:

1. $(\Delta^r G_{T,P})_1 < 0$ și $(\Delta^r G_{T,P})'' > 0$, reacția este parțială, cu $\xi > 0$.
2. $(\Delta^r G_{T,P})_1 > 0$ și $(\Delta^r G_{T,P})' < 0$, reacția este parțială, cu $\xi < 0$.
3. $(\Delta^r G_{T,P})_1 < 0$ și $(\Delta^r G_{T,P})'' \leqslant 0$, reacția este total deplasată spre dreapta.
4. $(\Delta^r G_{T,P})_1 > 0$ și $(\Delta^r G_{T,P})' \geqslant 0$, reacția este total deplasată spre stînga.
5. $(\Delta^r G_{T,P})_1 = 0$ sistemul se află în echilibru în stare inițială, $\xi = 0$.

Pentru primele două cazuri, avansarea de reacție se calculează prin rezolvarea ecuației constantei de echilibru $K = f(\xi)$, luînd în considerare soluția cu sens fizic. În cazul următor 3), $\xi = \xi''$ iar în cazul (4), $\xi = \xi'$. În fig. 3 este redată variația funcției extensive g cu avansarea pentru cele cinci cazuri. Se observă că pentru cazurile 1, 2 și 5 variația lui g prezintă un minim, ceea ce denotă că sistemul atinge starea de echilibru. În cazurile 3 și 4, variația lui g este monotonă crescătoare sau scăzătoare, starea finală corespunzînd epuizării totale a reactantului deficitar, nu unei stări de echilibru.

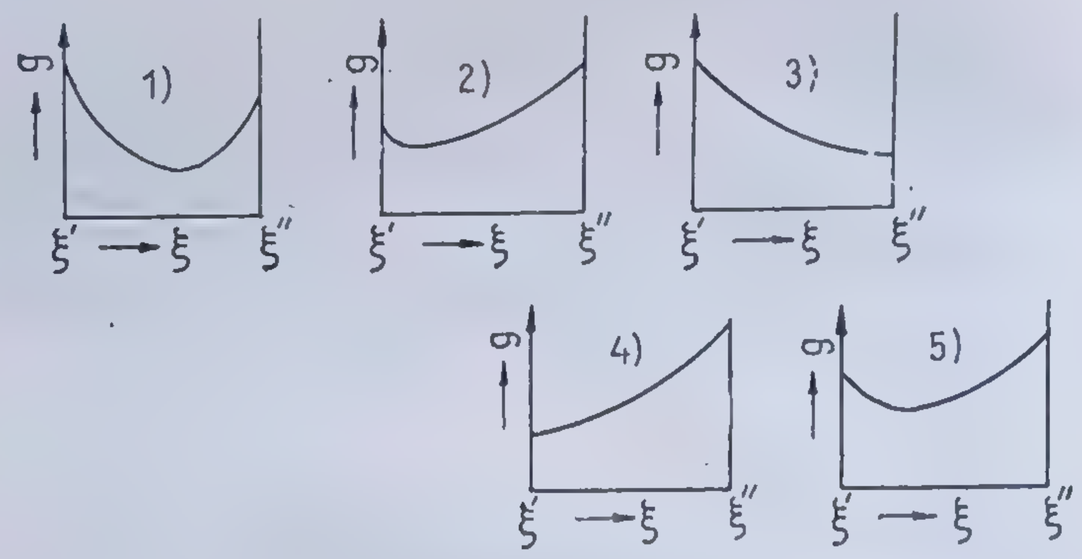


Fig. 3. Variația entalpei libere cu avansarea pentru sisteme cu reacții heterogene.

d). Pentru reacții chimice ce decurg la T și P constante, funcția criteriu utilizată este energia liberă. La echilibru, similar ca pentru condițiile T și P, este valabilă ecuația:

$$\Delta^r F_{T,v} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \qquad (97)$$

Considerînd un sistem ideal gazos ca model al potențialului chimic se folosește aceeași ecuație, ecuația (32) scrisă în forma:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln X_i \qquad (98)$$

Deoarece $v =$ const. și presiunea se modifică de la o valoare inițială P_0 la o valoare de echilibru P, se poate scrie:

$$P_0 = n_i^0 \frac{RT}{v}\ (98a), \quad P = \sum n_i \frac{RT}{v} \qquad (99)$$

Rezultă o expresie a presiunii P funcție de numărul de moli care se înlocuiește în ecuația (98):

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln (P_0 \sum n_i / n_i^0) + RT \ln (n_i / \sum n_i)$$

sau

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_0}{\sum n_i^0} + RT \ln n_i$$

Înlocuind în ecuația (97) se obține:

$$\Delta^r F_{T,v} = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{P_0}{\sum n_i} + \qquad (100\ a)$$

$$+ RT \sum_i \nu_i \ln n_i = 0$$

sau folosind ecuaţia (34) şi (90):

$$\Delta^r F_{T,v} = \Delta^r G_T^0 + RT \ln \prod_i \left(\frac{P_0}{\sum n_i^0} \right)^{\Delta v} + \tag{100b}$$

$$+ RT \ln \prod_i (n_i^0 + \nu_i \xi)^{\Delta v} = 0$$

S-a obţinut astfel o ecuaţie cu o singură necunoscută ξ, ce se rezolvă plecînd de la condiţiile iniţiale T, v şi n_i^0. Pentru sisteme reale se procedează similar ca pentru reacţii la T şi P constante.

e) Privitor la problemele e. e. se poate spune că pînă în prezent s-au elaborat programe de calcul pentru sisteme de reacţie în fază gazoasă, cu una sau mai multe reacţii (Dantzig, Naphtali, Storey şi alţii). De asemeni s-au propus metode de calcul pentru diferite cazuri particulare ca: sisteme în care este posibilă o reacţie cu formarea unui solid (Storey şi Daniel), sisteme de reacţie gazoase reale la presiuni înalte şi medii, sisteme heterogene. Lipsesc însă metodele generale de calcul pentru soluţii sau sisteme polifazice şi metode generale care să ţină cont de coeficienţi de activitate sau fugacitate. Pentru sisteme cu reacţii heterogene, determinarea compoziţiei de echilibru prezintă dificultăţi matematice, deoarece în astfel de sisteme, după cum s-a văzut, poate dispare total o fază, sau pot fi situaţii în care minimul potenţialului nu mai corespunde cu anularea entalpiei libere. Stabilirea prin calcul a numărului şi naturii fazelor prezente în echilibru este o problemă încă nerezolvată, cu excepţia sistemelor binare (Zlomanov). Problemele legate de e. c. rămîn încă deschise, necesitînd noi metode de calcul sau extinderea celor existente la noi domenii de aplicare şi noi metode de evaluare a mărimilor termodinamice de reacţie.

Bibl.: Gibbs J. W., *Collected Works*, 2 vol., New York, 1928; Dodge B., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Mc Graw Hill, New York, 1944; Zlomanov V. P., *Diagrammy P-T-x dvuh komponentnykh sistem*, Izd. Moskva, Univ. Moskva, 1950; Prigogine I., Defay R., *Chemical thermodynamics*, Longmans Green and Co., London, New York, Toronto, 1954; Lewis G. N., Randall M., *Thermodynamics* (rev. K. S. Pitzer, L. Brewer), Mc Graw Hill, New York, 1961; Glasstone S., *Teoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1961; Naphtali L., *Ind. Eng. Chem.* 53, p. 387, 1961; Storey S., van Zeggeren, F., *Canad. J. Chem. Eng.*, 45, p. 323, 1962; Dantzig G., de Haven J., *J. Chem. Phys.*, 36, p. 2620, 1962; Storey S., van Zeggeren, F., *Canad. J. Chem. Eng.*, 42. p. 54, 1964; Daniel Y., *Thermodinamique chimique*, ed. Bousquet, E., cap. 8, Masson, Paris, 1969; Denbigh, K., *The Principles of Chemical Equilibrium*, ed. 3, Cambridge Univ. Press., Cambridge, 1971; Balzhiser E., Samuels M. R., Eliassen J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Karapetyants M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Sternberg S., Landauer O., Mateescu C., Geană D., Vişan T., *Chimie Fizică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981; Murgulescu I., Vilcu Rodica, *Introducere în chimia fizică*, vol. III; *Termodinamică Chimică*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1982; Smith W., Missen R., *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, John Willey and Sons. Inc. Toronto, 1982.

ECHILIBRU DE MEMBRANĂ, stare a unui sistem ce se stabileşte prin egalarea potenţialelor chimice a două soluţii de concentraţii diferite separată de o membrană. Echilibrul termodinamic impune ca potenţialul chimic μ al oricărei specii care difuzează prin membrană să fie egal în cele două compartimente ale soluţiei. Echilibrul se realizează prin difuzia speciilor pînă la egalizarea concentraţiilor, mai exact a activităţilor a ale speciei în cele două soluţii. În cazul în care membrana este semipermeabilă, echilibrul termodinamic se poate realiza prin apariţia unei presiuni osmotice π de partea soluţiei care conţine o specie ce nu poate difuza prin membrană. Înaintea stabilirii e. de m., ambele soluţii se află la o presiune egală P_0. După atingerea echilibrului, soluţia ce conţine specia care nu difuzează se află la presiunea $P_0 + \pi$. Dacă se notează cu $\mu_{1(P_0)}^{I}$ potenţialul chimic al solventului în soluţia I la presiunea iniţială P_0, cu $\mu_{1(P_0)}^{II}$ — potenţialul chimic al solventului în soluţia II care conţine o specie ce nu poate difuza la presiunea P_0, şi cu $\mu_{1(P_0+\pi)}^{II}$ — potenţialul chimic după echilibru la presiunea $P_0 + \pi$, condiţia de echilibru prin membrană este:

$$\mu_{1(P_0)}^{I} = \mu_{1(P_0+\pi)}^{II} \tag{1}$$

Această condiţie conduce la calculul presiunii osmotice π:

$$\pi = - \frac{\mu_{1(P_0)}^{II} - \mu_{1(P_0)}^{I}}{\bar{V}_1} \tag{2}$$

unde $\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_I$ reprezintă volumul parţial molar al solventului, deoarece

$$\mu_{1(P_0+\pi)}^{II} = \mu_{1(P_0)}^{II} + \int_{P_0}^{P_0+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \cdot \mathrm{d}P. \tag{3}$$

Pentru orice specie moleculară sau ionică x care difuzează prin membrană, condiţia e. de m. este:

$$\mu_{x(P_0)}^{I} = \mu_{x(P_0+\pi)}^{II} \tag{4}$$

Exprimarea potenţialelor chimice prin activităţile speciei care difuzează conduce la relaţiile:

$$\mu_{x(P_0)}^{I} = \mu_x^0 + RT \ln a_{x(P_0)}^{I} \tag{5}$$

$$\mu_{x(P_0)}^{II} = \mu_x^0 + RT \ln a_{x(P_0)}^{II} \tag{6}$$

$$\mu_{x(P_0+\pi)}^{II} = \mu_{x(P_0)} + \int_0^{\pi} \bar{V}_x \cdot \mathrm{d}P \tag{7}$$

Condiţia e. de m. devine:

$$RT \ln a_{x(P_0)}^{I} = RT \ln a_{x(P_0)}^{II} + \int_0^{\pi} \bar{V}_x \cdot \mathrm{d}P. \tag{8}$$

Integrala din relaţia (8) poate fi neglijată pentru orice electrolit dacă specia care nu difuzează se află la concentraţie mică ($\pi < 0{,}1$ atm). Relaţia (8) devine:

$$a_{x(P_0)}^{II} = a_{x(P_0+\pi)}^{II} \tag{9}$$

Ultima relație are ca efect apariția efectului Donnan (v. *Donnan, echilibru ~*), distribuția inegală a microionilor în prezența unui macroion nedifuzabil prin membrană. Relația (9) explică și dispariția efectului Donnan dacă în sistem se află microelectrolit în exces.

Bibl.: Tanford, C., *Physical chemistry of macromolecules*, Ed. J. Wiley, New York, London, 1981.

ECHILIBRU DE SEDIMENTARE, stare a unui sistem ce se stabilește prin depunerea particulelor sub acțiunea forței gravitaționale sau centrifugale. Sedimentarea ar duce în final la separarea sistemului dispers (v. *Coloizi*) în două straturi: un strat în care concentrația particulelor (fazei disperse) este maximă — sedimentul — și un strat ce conține numai mediul de dispersie. Procesului de sedimentare i se opune însă *difuziunea* particulelor sub acțiunea gradienților de concentrație care apar tocmai prin sedimentare. Pentru un sistem dat procesele de sedimentare și difuziune se compensează ducînd la stabilirea echilibrului de sedimentare — difuziune, denumit și e. de s. Drept urmare, concentrația particulelor variază cu înălțimea, după cum se redă schematic în fig. 1. Sedimentarea predomină în sistemele cu particule

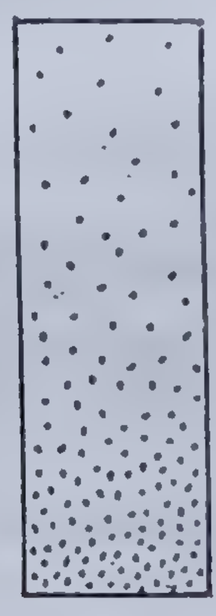


Fig. 1.

grosiere, viteza liniară a procesului — spațiul parcurs în unitatea de timp — fiind dată de o expresie de forma:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{m}{f}\left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)g, \qquad (1)$$

unde m este masa particulei, f — coeficientul de frecare, ρ_1 — densitatea fazei disperse, ρ_2 — cea a mediului, iar g — accelerația gravitațională. Dacă $\rho_1 > \rho_2$, se produce depunerea particulelor (cazul suspensiilor — v. și fig. 1), pe cînd pentru $\rho_2 > \rho_1$ ascensiunea lor (v. *Ecremare*). În cazul sistemelor cu particule fine, difuziunea este procesul dominant — a cărei viteză exprimată prin numărul de moli (n) difuzați în unitatea de timp este, în conformitate cu prima lege a lui Fick:

$$\frac{dn}{dt} = AD\left(-\frac{dc}{dx}\right) \qquad (2)$$

A fiind aria secțiunii prin care are loc difuziunea și $(-dc/dx)$ — gradientul de concentrație; mărimea

$$D = \frac{kT}{f} \qquad (3)$$

reprezintă coeficientul de difuziune, unde k este constanta lui Boltzmann, T — temperatura absolută și f — coeficientul de frecare (v. *Coeficient de frecare*). De exemplu, în cazul particulelor sferice:

$$f = 6\pi\mu r$$

r fiind raza acestora, μ — coeficientul de viscozitate al mediului și π — numărul natural; rezultă că D are valori mari la particule (sau molecule) mici, ceea ce explică viteza lor apreciabilă de difuziune. E. de s. se caracterizează prin faptul că în orice secțiune a coloanei de sistem dispers viteza de sedimentare devine egală cu cea de difuziune. Pentru a exprima viteza de sedimentare în aceleași unități cu cea de difuziune (dn/dt), se va observa că:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dx}{dt}Ac, \qquad (4)$$

deoarece $dn = cdV$ și $dV = Adx$, unde dV este volumul elementar în cauză și c — concentrația particulelor. Identitatea vitezelor de sedimentare și difuziune conduce, în conformitate cu ecuațiile (1), (2) și (4), la relația:

$$\frac{m}{f}\left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)gc = D\left(-\frac{dc}{dx}\right). \qquad (5)$$

În cazul cîmpului centrifugal (sau ultracentrifugal) accelerația g se înlocuiește în ecuația (5) cu $\omega^2 x$, unde ω este viteza unghiulară a rotorului centrifugei. Prin integrarea ecuației (5) rezultă, ținînd cont și de ecuația (3):

$$\ln\frac{c_2}{c_1} = -\frac{m}{kT}\left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)g(x_2 - x_1) \qquad (6)$$

unde c_2 este concentrația particulelor la nivelul x_2 și c_1 la x_1 — în coloana de sistem dispers. În cazul cîmpului centrifugal, în locul ecuației (6) se obține:

$$\ln\frac{c_2}{c_1} = -\frac{m}{2kT}\left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)\omega^2(x_2^2 - x_1^2) \qquad (7)$$

Este de notat că studiind echilibrul de sedimentare, cu ajutorul ecuațiilor (6) sau (7) se poate evalua masa m a particulelor, independent de forma acestora. Dacă se consideră $x_1 = 0$ (în ecuația (6)) drept nivel de zero arbitrar la care concentrația $c_1 = c_0$, se poate determina înălțimea $x_{2(1/2)}$ la care concentrația particulelor scade la jumătate, $c_2 = c_0/2$. J. Perrin (1905) a verificat pe această bază aplicabilitatea ecuației (6) în cazul unor sisteme coloidale, calculînd, printre altele, constanta lui Avogadro. Cînd particulele sînt molecule de gaz, în locul raportului concentrațiilor apare cel al presiunilor, iar masa particulelor nu mai necesită corecția de flotabilitate; ecuația (6) devine atunci:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{mg(x_2 - x_1)}{kT} = -\frac{Mg(x_2 - x_1)}{RT} \qquad (8)$$

R fiind constanta gazelor și M — masa moleculară. Ecuația (8) reprezintă legea barometrică a lui Laplace și a fost inițial fundamentată pentru a explica repartiția în înălțime a presiunii aerului.

Bibl.: Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (2-nd ed.), M. Dekker, New York and Basel, 1986.

ECHILIBRU FOTOCHIMIC v. **FOTOCHIMIE**

ECHILIBRU IONIC v. **IONI**

ECHILIBRU ÎNTRE FAZE, stare în care se află un sistem termodinamic heterogen, multicomponent, caracterizată prin egalitatea temperaturii, presiunii şi a potenţialului chimic al fiecărui component în toate fazele (suprafeţele de separare fiind conductori de căldură, mobile şi permeabile la toţi componenţii). Noţiunea de echilibru este folosită într-o sferă mult mai largă decît cea la care ne referim în studiul proprietăţilor sistemelor multifazice, multicomponente. În continuare, problematica se referă strict la starea de echilibru în sisteme termodinamice. În termodinamica sistemelor închise se defineşte starea de echilibru ca starea stabilă din care aceste sisteme nu evoluează în mod spontan sau — altfel spus — în care variabilele de stare sînt constante în timp. Restricţia de sistem închis precizează că nu are loc transfer de masă între sistem şi mediul exterior; la acest stadiu se va considera, de asemenea, că în sistem nu se produc reacţii chimice, numărul de moli din fiecare component prezent în sistem fiind invariabil. Pornind de la principiile termodinamicii, au fost formulate criteriile matematice pe baza cărora se poate afirma despre o stare a unui sistem că este sau nu stare de echilibru (Gibbs, 1875). Utilizînd principalele funcţii termodinamice, criteriile matematice de echilibru şi de evoluţie a sistemelor au următoarele expresii:

$$ds_{u,v=\text{const}} \geqslant 0 \qquad \text{cu } d^2s_{u,v} < 0 \tag{1}$$

$$du_{s,v=\text{const}} \leqslant 0 \qquad \text{cu } d^2u_{s,v} > 0 \tag{2}$$

$$dh_{s,p=\text{const}} \leqslant 0 \qquad \text{cu } d^2h_{s,p} > 0 \tag{3}$$

$$df_{T,v=\text{const}} \leqslant 0 \qquad \text{cu } d^2f_{T,v} > 0 \tag{4}$$

$$dg_{T,p=\text{const}} \leqslant 0 \qquad \text{cu } d^2g_{T,p} > 0 \tag{5}$$

Notaţiile utilizate: s — entropie, u — energie internă, h — entalpie, f — energie liberă, g — entalpie liberă, considerate ca funcţii extensive şi notate ca atare cu litere mici. Ecuaţiile (1—5) indică prezenţa unui punct de extrem pentru fiecare funcţie: maxim pentru entropie şi minim pentru celelalte funcţii. Punctul de extrem corespunde stării de echilibru a sistemului. Din punct de vedere practic, restricţiile mai uşor de realizat sînt $T,v = \text{const}$ sau $T,P = \text{const}$, ceea ce conduce la utilizarea îndeosebi a ecuaţiilor (4) şi (5). Aplicînd unul din criteriile de echilibru pentru un sistem multifazic, multicomponent, se obţin condiţiile necesare şi suficiente pentru stabilirea **e. între f.**:

1) Temperatura trebuie să fie aceeaşi în toate fazele

$$T = T^3 = \ldots T^{\Phi} (\alpha, \beta, \ldots, \Phi - \text{fazele sistemului}) \tag{6}$$

2) Presiunea trebuie să fie aceeaşi în toate fazele:

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \ldots = P \tag{7}$$

3) Potenţialul chimic al fiecărui component (μ_i) trebuie să fie acelaşi în toate fazele:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \ldots = \mu_i^{\Phi} \; (i = 1,2, \ldots N\text{-componenţii sistemului}) \tag{8}$$

Legea fazelor (Gibbs, 1875) stabileşte pentru un sistem multifazic, multicomponent, numărul de variabile care determină starea de echilibru a sistemului. Considerînd că: Numărul de variabile independente = Numărul total de variabile — Numărul ecuaţiilor de legătură între variabile, se ajunge la, expresia matematică a legii fazelor:

$$l = N - \Phi + 2 \tag{8 a}$$

unde l = numărul de variabile independente (sau numărul de grade termodinamice de libertate). N — numărul de componenţi din sistem şi Φ — numărul de faze din sistem. Pentru exemplificare se poate considera un sistem cu un component şi trei faze ($N = 1$, $\Phi = 3$). Rezultă numărul gradelor de libertate $l = 0$. Aceasta înseamnă că nu se poate modifica nici o variabilă fără a distruge starea de echilibru a sistemului. Pentru sistemul ales, orice modificare a unei variabile de stare implică dispariţia unei faze. Ca direcţie fundamentală în cadrul **e. între f.** a fost găsirea unor ecuaţii de legătură între variabilele sistemului termodinamic: temperatură, presiune şi compoziţia fazelor. Ecuaţia Clausius — Clapeyron (pentru sisteme monocomponente), legea lui Raoult, legea lui Henry, ecuaţia Schröder — van Laar etc. sînt expresii ale acestor ecuaţii de legătură pentru diverse tipuri de **e. între f.** (*v. Echilibru lichid — vapori, Echilibru gaz — lichid, Echilibru solid—lichid*).

Formularea generală a problemei **e. între f.**

Se presupune un sistem multifazic, multicomponent (N — componenţi, Φ — faze). Fiecare fază este descrisă de modelul entalpiei sale libere. Pentru faza j la temperatură şi presiune date rezultă:

$$g_j = g_j(n_{1j}, n_{2j}, \ldots, n_{Nj}), \tag{9}$$

unde n_{ij} este numărul de moli ai componentului i în faza j; g_j poate să fie o funcţie diferită pentru fiecare fază. Dacă la echilibru sînt prezente cele Φ faze, entalpia liberă a întregului sistem va fi suma entalpiilor libere ale fazelor:

$$g = \sum_{j=1}^{\Phi} g_j(n_{1j}, n_{2j}, \ldots, n_{Nj}) \tag{10}$$

sau deoarece g_i sînt funcţii omogene:

$$g = \sum_{j=1}^{\Phi} \sigma_j G_j(X_{1j}, X_{2j}, \ldots X_{Nj}) \tag{11}$$

unde X_{ij} este fracţia molară a componentului i în faza j iar σ_j este numărul total de moli în faza j. Numărul total de moli de component i în sistemul cu Φ faze este dat de:

$$\sum_{j=1} n_{ij} = M_i \quad i = 1, 2, \ldots N. \tag{12}$$

Problema **e. între f.** este:

La temperatură şi presiune date, avînd cantităţile totale din fiecare component din sistem fixate ($M_i \geqslant 0$), să se determine $n_{ij} \geqslant 0$ care satisfac ecuaţia (12), astfel încît entalpia liberă a sistemului, g, dată de ecuaţia (10) să fie minimă.

În final se obţine sistemul de ecuaţii neliniare (8). Problema **e. între f.** nu este rezolvată întotdeauna în formularea dată. Pentru un sistem cu 2 faze, de exemplu, dacă se cunoaşte temperatura şi compoziţia unei faze la echilibru, se poate

determina presiunea şi compoziţia celeilalte faze la echilibru etc. (V. tipurile de calcule prezentate la *Echilibru lichid—vapori*). Datorită formei modelelor cunoscute şi utilizate în termodinamica chimică pentru potenţialele chimice ale componenţilor fazelor este mai cunoscut tipul de calcule de echilibru bazat pe ecuaţiile (8). O clasificare a e. între f. este posibilă ţinînd cont de diverse criterii. După tipul fazelor existente la echilibru se deosebesc următoarele echilibre: lichid — vapori, lichid — solid, gaz — lichid, lichid — lichid, solid — gaz etc. După numărul componenţilor din sistemul aflat la echilibru deosebim următoarele echilibre: în sisteme monocomponente ($N = 1$) şi în sisteme multicomponente ($N \geqslant 2$). După comportarea componenţilor din sistem putem avea: echilibre „ideale" sau echilibre „reale". Se pot lua în considerare şi comportări mixte: „ideale" în unele faze şi „reale" în altele.

Formularea generală a problemei echilibrului chimic şi de faze.

Dacă în sistemul cu N componenţi şi Φ faze se desfăşoară R reacţii chimice independente atunci problema e. între f. trebuie rezolvată împreună cu problema echilibrului chimic. Cele R reacţii chimice independente pot fi formulate (v. şi *Echilibru chimic*):

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ij} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \ldots R \tag{13}$$

unde $A_i (i = 1,2, \ldots N)$ sînt componenţii sistemului, participanţi la reacţiile chimice iar ν_{ij} este coeficientul stoechiometric al componentului i în reacţia j. Păstrînd notaţia anterioară, M_i, pentru numărul total de moli de component i din sistem la un moment dat, rezultă:

$$M_i = M_i^0 + \sum_{j=1}^{R} \nu_{ij} \xi_j \quad i = 1, 2, \ldots N \tag{14}$$

unde M_i^0 este numărul total de moli de component i aflat iniţial în sistem iar ξ_j, avansarea reacţiei j. Pentru ca M_i să-şi păstreze sensul fizic trebuie să avem în plus $M_i \geqslant 0$.

Problema comună a echilibrului chimic şi de faze este:

Pentru temperatură, presiune şi M_i^0 date să se determine compoziţia celor Φ faze (pe care o putem nota X_{1j}, X_{2j}, ... X_{Nj}, cu $j = 1,2, \ldots, \Phi$), astfel încît entalpia liberă a sistemului, g, dată de ecuaţia (11), să aibă o valoare minimă, g^*. Acum, M_i nu mai sînt variabile independente, cum erau în cazul considerării numai a echilibrului între faze. M_i depind de numărul de moli iniţial din sistem M_i^0 şi de avansările celor R reacţii chimice.

Bibl.: Gibbs, J. W., *The Collected Works*, vol. I, *Thermodynamics*, New York, 1931; Heidemann, R. A., *Non-Uniqueness in Phase and Reaction Equilibrium Computations*, *Chem. Eng. Sc.*, 33, 1517 (1978); Geană, D., *Curs de chimie fizică*, Institutul Politehnic Bucureşti (sub tipar).

ECHILIBRU LICHID — GAZ, stare a unui sistem termodinamic definită asemănător cu *Echilibrul între faze*, dar cu precizarea tipurilor fazelor: lichid şi gaz (v. *Echilibru între faze*). Considerînd pentru simplitate un sistem binar, se va discuta despre e. l.—g., dacă unul din componenţii sistemului se află, în condiţiile de lucru, la o temperatură superioară temperaturii sale critice (deci în stare de gaz propriu-zis), iar celălalt este lichid. Acest echilibru este guvernat de legea lui Henry care afirmă: cantitatea de gaz absorbită în lichid este proporţională cu presiunea parţială a gazului în spaţiul de deasupra lichidului. În această formă, legea este urmată cu acurateţe rezonabilă doar la presiuni în jurul valorii de 1 atm şi dacă soluţia lichidă rămîne diluată. Ea poate fi scrisă în forma:

$$X_i^L = \frac{1}{H} \cdot P_i \tag{1}$$

În ecuaţia (1), H este o funcţie de temperatură precum şi de natura lichidului absorbant şi a gazului absorbit, P_i — presiunea parţială a substanţei i în faza gazoasă iar X_i^L — fracţia molară a substanţei i în faza lichidă la echilibru (pentru o soluţie diluată aceasta este proporţională cu cantitatea absorbită). Legea lui Henry poate fi dedusă din considerente strict termodinamice pornind de la condiţiile generale de echilibru (v. *Echilibru între faze*). H este denumită de obicei constanta lui Henry. Forma exactă a legii lui Henry este considerată următoarea expresie

$$f_i = H \cdot X_i \tag{2}$$

În ecuaţia (2), f_i este fugacitatea substanţei i în faza lichidă (v. *Fugacitate*), iar X_i—fracţia molară a substanţei i tot în faza lichidă, la temperatură şi presiune constantă. La presiuni suficient de înalte, H din ecuaţia (2) trebuie să fie considerată ca o funcţie de presiune şi de temperatură. Dacă faza gazoasă are comportare de gaz perfect (deci $f_i = P_i$) şi condiţiile sînt astfel încît f_i poate fi privită ca independentă de presiune pentru o compoziţie dată, ecuaţia (2) se reduce la ecuaţia (1). Aceste condiţii sînt realizate la presiuni joase. Ecuaţia (2) trebuie considerată cu următoarele limitări:

1) X_i trebuie să fie mic. Domeniul de concentraţie pe care legea lui Henry poate fi considerată validă depinde de tipul sistemului (în general $X_i < 0{,}02$).

2) Substanţa dizolvată nu trebuie să dea asociaţii, să disocieze sau să reacţioneze chimic cu solventul. Validitatea legii lui Henry nu se restrînge doar la sisteme binare. Lichidul absorbant poate fi un amestec omogen de substanţe şi de asemenea se pot lua în considerare o serie de gaze care se absorb simultan. Spre exemplu, un lichid absorbant care nu este o substanţă pură este fracţiunea petrolieră care fierbe între 300—400°C şi care conţine hidrocarburi de la $C_{13}H_{28}$ la $C_{18}H_{38}$. În tabelul 1 este prezentată solubilitatea a patru gaze în această fracţiune petrolieră.

Tabelul 1

Gaz	$H(\text{atm}^{-1})$	Domeniul de presiune (atm)
Propan	17,5	0—7
Propenă	11,1	0—5
Etenă	2,6	0—41
Oxigen	0,141	0—70

În coloana a doua a tabelului este prezentată constanta lui Henry, iar în ultima coloană domeniul de presiune pe care legea lui Henry este valabilă în forma sa simplă. Pentru un gaz care reacţionează chimic cu solventul în care este dizolvat se poate obţine o expresie a solubilităţii gazului respectiv de următoarea formă:

$$\frac{dC}{dp} = \frac{1}{H} + (n + 1) A \cdot p^n \tag{3}$$

În expresia (3), C reprezintă concentraţia totală a gazului în lichid (în ea intră atît concentraţia gazului nereacţionat cît

și a celui reacționat), H — constanta lui Henry, p — presiunea parțială a gazului, n — are forma unei expresii matematice în care intră coeficienții stoechiometrici ai participanților la reacția chimică (atît reactanți cît și produși), A — o funcție complicată de constanta de echilibru a reacției, de coeficienții stoechiometrici și constanta lui Henry (pentru detalii vezi bibliografia). În cazul cînd reacția nu are loc, $A = 0$, și relația (3) se reduce la $C/p = \frac{1}{H}$, adică legea lui Henry este urmată în forma sa simplă. Revenind la situația cînd nu are loc reacție chimică trebuie menționat că, la presiuni înalte, legea lui Henry în forma ecuației (1) nu mai este valabilă. În aceste situații faza gazoasă nu mai poate fi considerată ideală și, în plus, datorită creșterii presiunii, s-a mărit și cantitatea de gaz dizolvată în lichid, astfel că soluția nu mai este foarte diluată. Pentru astfel de cazuri se utilizează o expresie cunoscută sub numele „legea lui Henry modificată" și care a fost dedusă pentru a reda solubilitatea gazelor puțin solubile în lichide, la presiuni ridicate. Ea are următoarea formă:

$$f_i^G = Q \cdot X_i^L \cdot \exp\left(\frac{P \cdot \bar{V}_i^L}{RT}\right) \qquad (4)$$

În ecuația (4), f_i^G este fugacitatea substanței i în faza gazoasă, Q — o constantă pentru o temperatură dată, X_i^L — fracția molară a substanței i în lichid, V_i^L — volumul parțial molar al substanței (gazului) i în lichid considerat independent de presiune. Cînd $P \to 0$, $f_i^G \to P_i$ și $\exp\left(\frac{P \cdot \bar{V}_i^L}{RT}\right) \to 1$, deci ecuația (4) se reduce la forma:

$$P_i = Q \cdot X_i^L \qquad (5)$$

Comparînd cu ecuația (1) se observă că Q este egală cu valoarea constantei lui Henry măsurată la presiuni joase. Ecuația (4) a fost utilizată prima dată de Kritchevsky și Kasarnovsky. Ea poate fi folosită totuși numai în cazurile în care gazul este puțin solubil în lichidul considerat. În literatură sînt propuse diverse forme modificate ale ecuației (4) pentru a reda cu acuratețe solubilitatea gazelor în lichide la presiuni ridicate.

Bibl.: King, M. B., *Phase equilibrium in mixtures*, Pergamon Press, London, 1969.

ECHILIBRU LICHID—LICHID, stare a unui sistem termodinamic definită asemănător cu *Echilibrul între faze* dar cu precizarea tipurilor fazelor: numai faze lichide (vezi *Echilibru între faze*).

Considerînd pentru simplitate un sistem binar, e. l.—l. se stabilește atunci cînd la temperatură și presiune dată apar în sistem două faze lichide distincte. Cele două faze pot proveni prin amestecarea parțială (miscibilitate parțială) a celor doi componenți sau pot fi lichide pure dacă componenții sînt complet nemiscibili. La presiune constantă, temperatura are o influență deosebită asupra e. l. — l., determinînd în mod decisiv miscibilitatea componenților. Se pot pune în evidență mai multe tipuri de comportări, două din ele fiind ilustrate în fig. 1 (*a*, *b*). Curbele temperatură — compoziție pot fi

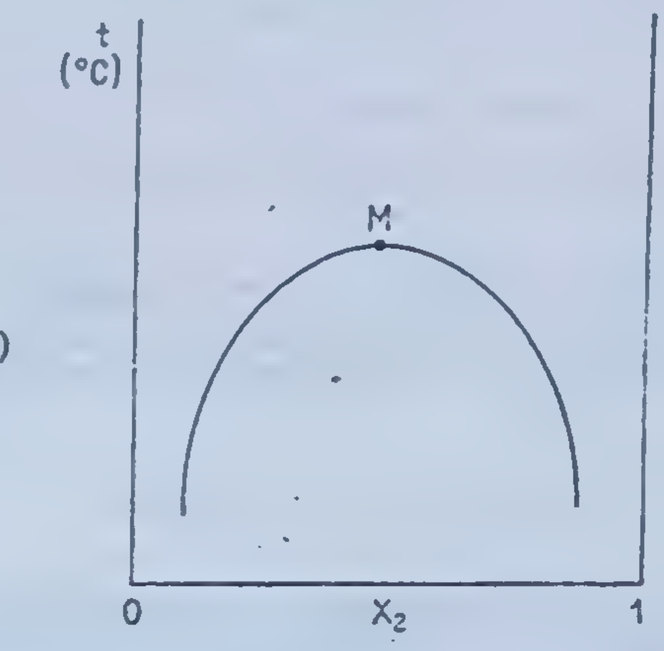


Fig. 1. Diagrama temperatură-compoziție cu punct critic superior (*a*) și punct critic inferior (*b*).

obținute, de exemplu, la presiune constantă, prin încălzirea lentă a sistemului bifazic și înregistrarea temperaturii la care acesta trece într-un sistem monofazic. La răcire lentă se petrece fenomenul invers. Curbele din fig. 1 prezintă puncte de extrem în temperatură (maxim și minim), denumite puncte critice superior respectiv inferior. Sisteme cu temperatură critică superioară sînt, de exemplu: fenol — apă, metanol — *n*-hexan, ciclohexan — anilină etc., în timp ce alte sisteme constituite în general din apă în amestec cu amine secundare și terțiare, cetone sau eteri prezintă temperatură critică inferioară. O altă comportare posibilă este ca același sistem să prezinte două puncte de extrem în diagrama temperatură — compoziție, aceasta avînd aspectul unui contur închis. Sisteme care prezintă temperatură critică superioară și inferioară în același timp sînt, de exemplu: apă-nicotină, glicerol-*m*-toluidină etc. Tratarea termodinamică a e. l.—l. se poate face pe baza condițiilor generale de echilibru, între faze (v. *Echilibru între faze*).

Considerînd temperatura și presiunea constantă pentru un sistem binar în cazul e. l.—l. rezultă:

$$\mu_i^{L_1} = \mu_i^{L_2} \quad (i = 1, 2) \qquad (1)$$

Ecuația (1) exprimă egalitatea potențialelor chimice ale componenților în cele două faze lichide notate L_1 și L_2. Utilizînd

pentru potențialul chimic un model real de tip „activitate" (v. *Potențial chimic*) de forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad (2)$$

și aplicîndu-l în ambele faze obținem:

$$\mu_i^{0L_1} + RT \ln a_i^{L_1} = \mu_i^{0L_1} + RT \ln a_i^{L_1} \qquad (3)$$

Datorită egalității potențialelor chimice standard ($\mu_i^{0L_1} = \mu_i^{0L_2}$) condiția de echilibru revine în fapt la egalitatea activităților termodinamice a fiecărui component în cele două faze:

$$a_i^{L_1}(T, P, X_1^{L_1}) = a_i^{L_2}(T, P, X_1^{L_2}) \qquad (4)$$

În ecuația (4) s-a menționat faptul că activitatea este funcție de temperatură, presiune și compoziția fazelor indicate prin fracțiile molare $X_1^{L_1}$ și $X_1^{L_2}$ (v. și *Echilibru lichid — vapori*). Introducînd și coeficienții de activitate care sînt de asemenea funcții de temperatură, presiune și compoziție, se obține sistemul de ecuații neliniare:

$$X_1^{L_1}\gamma_1^{L_1}(T, P, X_1^{L_1}) = X_1^{L_2}\gamma_1^{L_2}(T, P, X_1^{L_2}) \qquad (5)$$

$$X_2^{L_1}\gamma_2^{L_1}(T, P, X_1^{L_1}) = X_2^{L_2}\gamma_2^{L_2}(T, P, X_1^{L_2})$$

la care se adaugă condițiile de normare:

$$X_1^{L_1} + X_2^{L_1} = 1; \quad X_1^{L_2} + X_2^{L_2} = 1 \qquad (6)$$

Sistemul (5) poate fi rezolvat fixînd două mărimi (de exemplu T și P) și utilizînd pentru coeficienții de activitate un model adecvat: van Laar, NRTL, UNIQUAC etc. (v. *Echilibru lichid — vapori*). Discuția de mai sus pentru sisteme binare poate fi extinsă la sisteme multicomponente.

Bibl.: King, M. B., *Phase Equilibrium in Mixtures*, Pergamon Press, London, 1969; Geană, D., *Curs de chimie fizică* (I), Institutul Politehnic București (sub tipar).

ECHILIBRU LICHID—VAPORI, stare a unui sistem termodinamic definită asemănător cu *Echilibrul între faze* dar cu precizarea fazelor: lichid și vapori (v. *Echilibru între faze*).

I. E. l.-v. *ÎN SISTEME MONOCOMPONENTE*

Din legea fazelor (v. *Echilibru între faze*) rezultă numărul maxim de faze la echilibru ce poate fi luat în considerare într-un sistem monocomponent. Impunînd condiția evidentă $l \geqslant 0$ (l — numărul gradelor de libertate), pentru $N = 1$ (N — numărul de componenți din sistem) rezultă la limită $\Phi = 3$(Φ — numărul de faze). Se va discuta situația cu $N = 1$ și $\Phi = 2$, cele două faze prezente la echilibru fiind faza lichidă și faza de vapori. Din legea fazelor rezultă că într-un astfel de sistem există un singur grad de libertate. Precizînd temperatura sistemului înseamnă că cele două faze coexistă în echilibru la o singură presiune. Relația dintre această presiune și temperatura sistemului se obține din condițiile de echilibru termodinamic:

1) $T^L = T^V$

2) $P^L = P^V$

3) $\mu^L = \mu^V$

unde T este temperatura, P — presiunea și μ — potențialul chimic, indicii L și V desemnînd fazele lichid și vapori. Fiind vorba de un singur component (condiția 3) revine la:

$$G^L = G^V$$

adică în sistemul aflat la echilibru, entalpia liberă molară a lichidului este egală cu entalpia liberă molară a vaporilor (G — entalpia liberă). Pornind de la aceste condiții de echilibru se obține ecuația Clausius — Clapeyron, a cărei formă generală pentru e. l.—v. este:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta^v H}{T \cdot \Delta^v V} \qquad (1)$$

unde $\Delta^v H$ este entalpia molară de vaporizare, $\Delta^v V$ — variația de volum molar la vaporizare, T — temperatura la care se stabilește echilibrul lichid — vapori, P — presiunea de vapori (numită și presiunea de saturație) corespunzătoare temperaturii de echilibru T; indicele v desemnează vaporizarea. Utilizînd următoarele aproximări:

a) Volumul molar al vaporilor ⩾ volumul molar al lichidului, ceea ce implică $\Delta^v V = V^v - V^L \simeq V^v$

b) Se consideră pentru vapori comportare de gaz ideal, deci:

$$P \cdot V^v = RT$$

se obține ecuația Clausius — Clapeyron pentru e. l.—v. în sisteme monocomponente sub forma:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta^v H}{RT^2}. \qquad (2)$$

În această formă ea corelează presiunea de saturație cu temperatura de echilibru prin intermediul entalpiei de vaporizare, aceasta din urmă putînd și ea să fie o funcție de temperatură. Prin integrarea ecuației (2) se obține forma integrată a ecuației Clausius — Clapeyron:

$$\ln P = \int \frac{\Delta^v H}{RT} dT + C \qquad (3)$$

unde C este o constantă de integrare. Prin integrarea ecuației (2) pe un interval mic de temperatură pe care $\Delta^v H$ se poate considera constant se obține:

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta^v H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (4)$$

Dacă se cunoaște căldura de vaporizare și presiunea de vapori P_1 la temperatura T_1, din ecuația (4) se poate obține valoarea presiunii de vapori P_2 la temperatura T_2. Să considerăm exemplul apei: la temperatura de 100 °C, presiunea de vapori este 760 mm Hg. Considerînd $\Delta^v H = 9800$ cal/mol = const, la temperatura de 90°C se obține din ecuația (4) valoarea presiunii de vapori de 529 mm Hg care concordă satisfăcător cu datele experimentale (526 mm Hg). Dacă $\Delta^v H = \text{const}$, ecuația (3) poate fi scrisă sub forma:

$$\ln P = -\frac{\Delta^v H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \qquad (5)$$

și indică o dependență liniară în $P - 1/T$. Pentru o serie de substanțe acest lucru se verifică destul de bine. În fig. 1 este prezentată dependența lg $P - 1/T$ pentru echilibrul Zn lichid — Zn vapori. Din panta dreptei astfel obținute se poate calcula entalpia de vaporizare a zincului ; se găsește valoarea $\Delta^{\circ}H = 28{,}4$ kcal/mol.

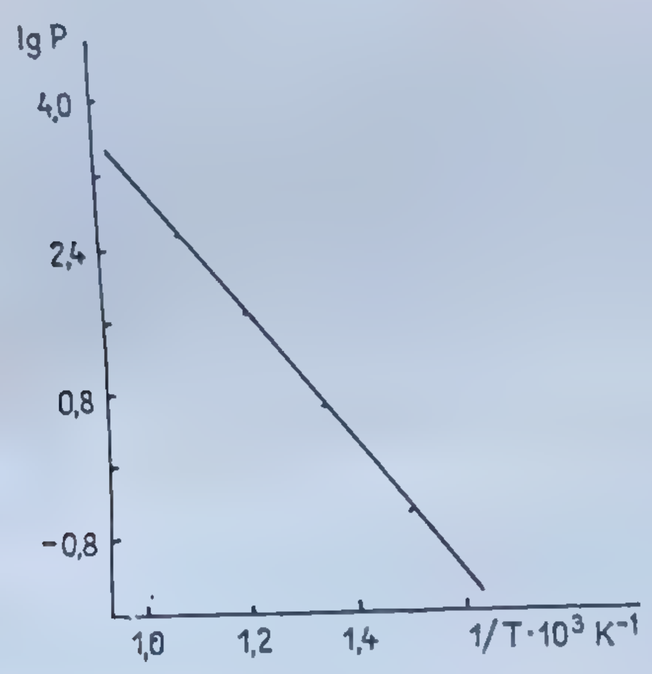


Fig. 1. Dependența lg$P - 1/T$ pentru vaporizarea în lichid.

Diagrama P—T

Într-o diagramă $P-T$ se poate reprezenta direct variația presiunii de saturație cu temperatura (curba de vaporizare). Dacă în aceeași diagramă se reprezintă și curba de topire (echilibrul lichid — solid) și curba de sublimare (echilibrul solid — vapori) se obține diagrama cu punct triplu pentru substanța respectivă. În fig. 2 este reprezentată diagrama $P-T$ a apei. Punctul O este punctul triplu (pentru apă el are următoarele coordonate : temperatură 0,01 °C și presiune 4,58 mm Hg). În acest punct sînt în echilibru faza solidă cu faza lichidă și cu faza de vapori. Curbele OM (curba de sublimare), ON (curba de topire) și OC (curba de vaporizare) împart diagrama de echilibru în trei domenii corespunzătoare celor trei faze : solid, lichid și vapori. Toate cele trei curbe pornesc din punctul triplu. Curba OC, curba de vaporizare, are ca limită fizică în partea opusă punctul C, care este punctul critic al substanței respective (pentru apă el are coordonatele : temperatură 374°C și presiune 217,6 atm.) La temperaturi superioare celei critice, substanța se află sub formă de gaz propriu-zis și nu mai poate fi transformată în lichid oricît de mare ar fi presiunea. În fig. 2 sînt reprezentate și

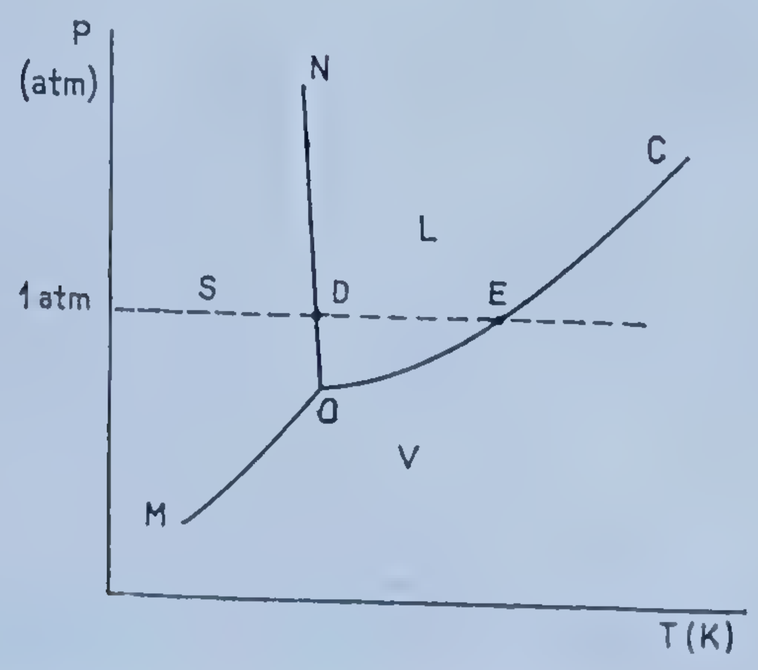


Fig. 2. Diagrama cu punct triplu a apei.

punctele normale de topire și de fierbere ale apei (punctele D și E) aflate pe izobara de 1 atm. Pentru o serie de substanțe, punctul triplu este situat la presiuni superioare celei de 1 atm și izobara de 1 atm va intersecta numai curba de sublimare OM, substanța trecînd la presiune atmosferică direct din stare solidă în stare de vapori. În fig. 3 este reprezentată o astfel de situație (diagrama $P-T$ pentru dioxid de carbon). Punctul triplu al CO_2 are coordonatele : temperatură −56°C și presiune 5 atm. Pentru a obține CO_2 lichid sînt necesare presiuni mai mari ca 5 atm (deasupra punctului triplu). Diagramele de echilibru $P-T$ fiind bidimensionale nu pot ilustra și schimbările de volum care însoțesc modificările în presiune și temperatură în cadrul aceleiași faze sau la trecerea dintr-o fază în alta. Pentru a ilustra grafic legătura între parametrii de stare P, V, T se pot folosi diagrame de echilibru tridimensionale. Utilizarea lor este rară datorită complexității, preferîndu-se lucrul cu proiecțiile plane $P-T$, $P-V$ sau $V-T$.

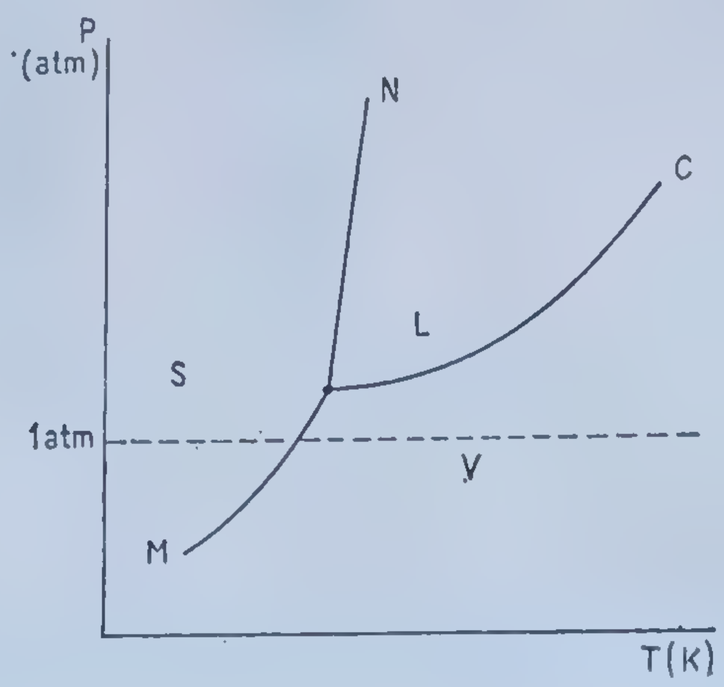


Fig. 3. Diagrama $P-T$ a CO_2.

Ecuații de presiuni de vapori pentru substanțe pure

Ecuația Clausius-Clapeyron, datorită aproximărilor făcute, nu poate reproduce cu exactitate variația presiunii de saturație cu temperatura pentru toate substanțele și pe orice domeniu de temperatură și presiune. În calculele de e. I. — v. pentru substanțe pure se utilizează o serie de alte ecuații, majoritatea cu caracter empiric, care conduc însă la rezultate superioare, în acord cu datele experimentale. Dintre acestea vom menționa :

a) Ecuații de tip Antoine :

$$\lg P = -B/(C + t) + A \qquad (6)$$

Sînt frecvent utilizate pentru calculul presiunii de vapori la substanțe pure, în domenii de presiuni nu prea mari. Constantele A, B, C pot fi calculate prin regresie pe date experimentale. Ecuațiile de tip Antoine trebuiesc utilizate strict în domeniul de temperaturi sau presiuni pentru care au fost calculați coeficienții A, B, C. În tabelul 1 sînt prezentate constantele Antoine pentru diferite substanțe, domeniul de utilizare (în presiune) și precizia (în temperatură sau presiune).

b) Ecuații de tip Rankine — Kirchoff :

$$\lg P = c - d/T + e \lg T \qquad (7)$$

Ecuația (7) poate fi dedusă din ecuația Clausius — Clapeyron (1), presupunînd o variație liniară a căldurii de vaporizare

Tabelul 1

Constante pentru ecuația Antoine* (*P* în mm Hg, *t* în °C)

Substanța	A	B	C	Domeniul (mm Hg)	Precizia
Etanol	8,11219	1592,19	226,062	90—770	± 0,16 mm
n-Propanol	7,9967	1584,41	212,47		± 0,03°C
Trietilamină	6,9952	130,30	226,50		± 0,03°C
Fenol	7,13457	1516,072	174,569	100—770	± 0,007°C
o-Cresol	7,07055	1542,299	177,110	150—790	± 0,006°C
p-Cresol	7,11767	1566,029	167,680	56—781	± 0,006°C
n-Pentan	6,87372	1075,816	233,359	352—780	± 0,23 mm
n-Hexan	6,87776	1171,530	224,366	88—780	± 0,41 mm
n-Decan	6,95367	1501,268	194,480	57—780	± 0,25 mm
Benzen	6,89324	1203,835	219,924	57—780	± 0,24 mm
Tetraclorură de carbon	6,85906	1196,60	224,138	90—770	± 0,21 mm

* Date reproduse după M. B. King, *Phase Equilibrium in Mixtures*, Pergamon Press, London, 1969

$\Delta^v H$ cu temperatura. Se păstrează aproximările de gaz ideal pentru faza de vapori și de neglijare a volumului molar al lichidului în raport cu volumul molar al vaporilor. În comparație cu ecuația Antoine, ecuația Rankine—Kirchoff are dezavantajul că nu se poate calcula explicit temperatura de fierbere funcție de presiune. Pentru calculul temperaturii de fierbere la presiune dată se poate utiliza o metodă numerică de rezolvare a unei ecuații neliniare: metoda secantei, metoda Newton — Raphson etc. Spre deosebire de ecuația Antoine, constantele din ecuația Rankine — Kirchoff au o interpretare fizică. Nici ecuația Kirchoff, nici ecuația Antoine nu sînt recomandabile pentru efectuarea de calcule în regiunea critică.

c) Ecuații de tip Frost — Kalwarf:

$$\lg P = f - g/T - h \lg T + jP/T^2 \qquad (8)$$

Ecuația (8) poate fi utilizată pe întreg domeniul de temperaturi și presiuni dintre punctul triplu și punctul critic. Forma originală a ecuației (8) provine din integrarea ecuației Clausius — Clapeyron, cu presupunerea că $\Delta^v H$ este o funcție liniară de temperatură, iar $\Delta^v V = V^v - V^L$ calculată cu ecuația de stare van der Waals. Totuși este mai corect ca ecuația (8) să fie privită ca empirică. Primii trei termeni sînt identici cu cei ai ecuației Rankine — Kirchoff; ultimul termen are valori mici la presiuni joase dar ajunge la valori însemnate în zona punctului critic. Pentru calculul presiunii de saturație cu ecuația (8) este necesară utilizarea unei metode iterative. În tabelul 2 sînt prezentate constantele *f*, *g*, *h*, *j* pentru o serie de hidrocarburi saturate și nesaturate.

Tabelul 2

Constante ale ecuației Frost-Kalwarf*

Substanța	*f*	*g*	*h*	*j*
Metan	14,85689	592,41	3,26150	0,23785
Etan	16,51824	1061,2	3,48408	0,45265
Propan	18,17125	1397,4	3,91480	0,70362
n-Heptan	28,10450	2813,7	6,87452	2,8875
n-Octan	31,52935	3215,5	7,9220	3,8008
Etenă	14,13307	997,69	3,75709	0,38247
Propenă	19,13914	1409,59	4,26637	0,70426
1-Heptenă	25,90236	2659,36	6,15555	2,47607
1-Octenă	27,94965	2989,80	6,74267	3,03649
Acetilenă	18,37039	1188,90	4,03099	0,37407
Propină	22,94034	1759,46	5,43367	0,43472

* Date reproduse după M. B. King, *Phase Equilibrium in Mixtures*, Pergamon Press, London, 1969.

Diagrama *P—V*

Reprezentarea în diagrama *P—V* ilustrează modificările de volum care au loc odată cu modificarea presiunii (la temperatură constantă) în cadrul aceleiași faze sau în zona celor două faze (zona e. l.—v.). În fig. 4 este prezentată diagrama

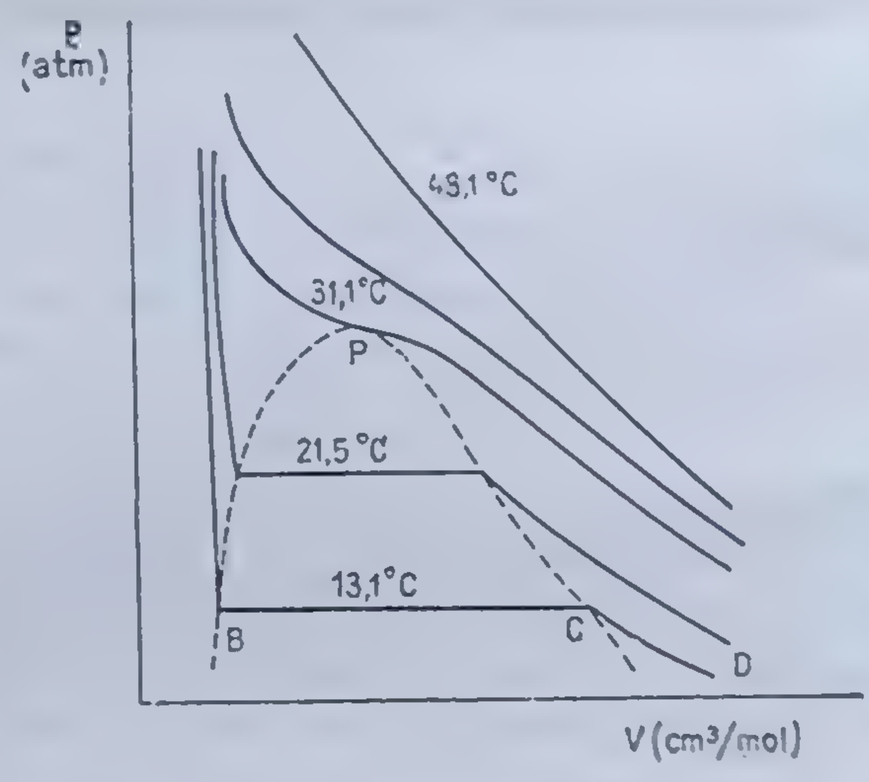


Fig. 4. Diagrama *P—V* a CO_2 (experimentală).

P—V pentru CO_2, experimental construită. În diagramă sînt redate mai multe izoterme, izoterma de 31,1°C fiind izoterma critică. Sub temperatura critică se deosebesc următoarele zone pe o izotermă: curba CD (volume mari, presiuni mici), unde substanța se află în fază gazoasă (vapori CO_2); segmentul CB paralel cu axa absciselor (presiune constantă = presiunea de saturație pentru temperatura respectivă), pe care avem e.l.—v., punctul C fiind punctul unde a apărut prima picătură de lichid iar în punctul B toți vaporii s-au transformat în lichid; curba AB, aproape verticală, unde substanța este în întregime lichidă și variația de volum a lichidului cu presiunea este foarte limitată datorită compresibilității reduse a acestuia. Se observă că, pe măsură ce crește temperatura, segmentul care reprezintă e. l.—v. se micșorează, reducîndu-se la un punct pe izoterma critică (punctul critic). Unind capetele acestor segmente între ele și cu punctul critic se obține curba conodă (figurată cu linie întreruptă) care închide sub ea zona de e. l.—v. pentru substanța respectivă. Deasupra temperaturii critice dioxidul de carbon se află în stare de gaz propriu-zis. El nu mai poate fi lichefiat oricît de mare ar fi presiunea. În afară de con-

struirea lor prin puncte experimentale, izotermele din diagrama $P-V$ pot fi calculate cu ajutorul unei ecuații de stare (v. *Ecuații de stare*). În fig. 5 sînt redate o serie de izoterme pentru CO_2 calculate cu ecuația van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad (9)$$

cu constantele a și b evaluate pentru CO_2: $a = 3{,}60$ atm · l^2/mol^2 și $b = 42{,}8$ cm^3/mol. Se remarcă cîteva deosebiri față de diagrama experimentală $P-V$ (fig. 4), în zona echilibrului celor două faze. La temperaturi inferioare celei

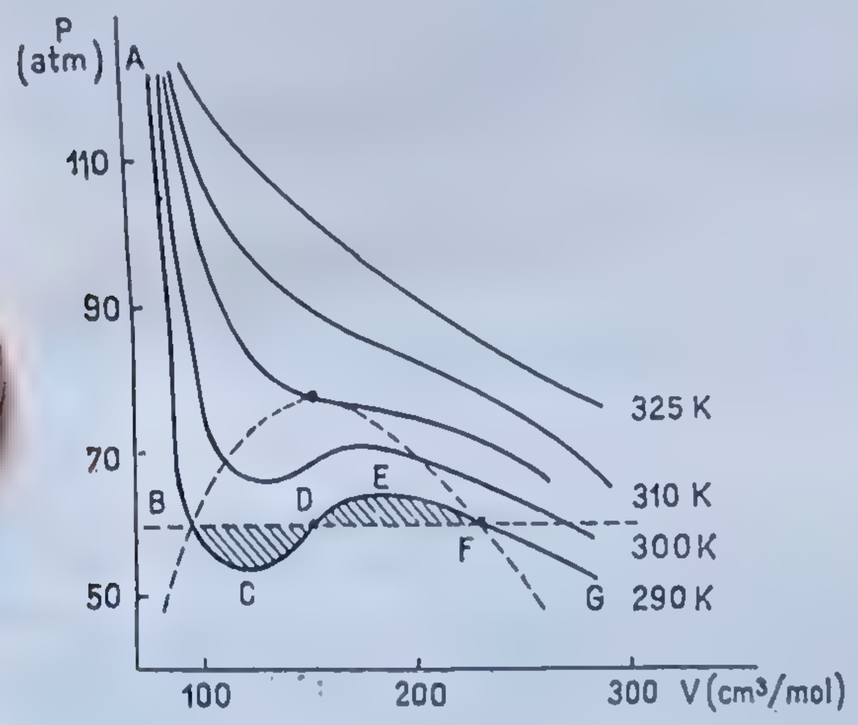


Fig. 5. Diagrama $P-V$ a CO_2 (calculată).

critice izotermele prezintă un minim și un maxim (punctele C și E). Porțiunea de curbă FG corespunde fazei gazoase (vaporilor), AB—fazei lichide, porțiunile BC și EF — lichidului supraîncălzit și vaporilor subrăciți iar porțiunea CDE nu are sens fizic. Se observă că pentru o presiune corespund trei valori ale volumului (punctele B, D și F), ecuația (9) fiind cubică în volum. În calcule, cea mai mică rădăcină în volum a ecuației (9) este atribuită volumului lichidului iar cea mai mare volumului vaporilor.

La o temperatură dată ecuația (9) sau oricare altă ecuație de stare se rezolvă împreună cu condiția de echilibru: $G^L = G^V$ (în fig. 5 această condiție este materializată în egalitatea ariilor porțiunilor haşurate). Se obține astfel presiunea de saturație (unică) și densitățile (volumele molare) ale lichidului și vaporilor la echilibru care sînt denumite densități ortobarice.

II. E. l.—v. *ÎN SISTEME MULTICOMPONENTE*

A. Sisteme ideale

Aplicarea condițiilor de echilibru (v. *Echilibru între faze*) pentru un sistem multicomponent, în cazul e. l.—v. (considerînd miscibilitate completă în fază lichidă) conduce la legea lui Raoult, care pentru componentul i din amestec are următoarea formă:

$$P_i = X_i \cdot P_i^0 \text{ (la } T = \text{const)} \qquad (10)$$

În ecuația (10) P_i este presiunea parțială a componentului i în faza de vapori, X_i — fracția molară a componentului i în fază lichidă, P_i^0 — presiunea de vapori a componentului i în stare pură.

Sistemele care satisfac ecuația (10) se numesc ideale, de exemplu: clorură de etenă — benzen, bromură de etenă — bromură de propenă etc. Presiunea totală a amestecului de vapori se obține însumînd presiunile parțiale ale componenților (legea lui Dalton):

$$P = \sum P_i = \sum P_i^0 \cdot X_i \qquad (11)$$

Tot în conformitate cu legea lui Dalton avem:

$$P_i = Y_i P \qquad (12)$$

unde Y_i este fracția molară a componentului i în faza de vapori. Prin combinare cu ecuația (10) rezultă:

$$Y_i P = X_i P_i^0 \qquad (13)$$

Considerînd la $T = \text{const}$ un sistem binar, din ecuațiile (10)—(13) se poate exprima presiunea totală funcție de compoziția fazei lichide (X_1) și funcție de compoziția fazei de vapori (Y_1):

$$P = (P_1^0 - P_2^0)X_1 + P_2^0 \qquad (14)$$

$$P = \frac{P_1^0 \cdot P_2^0}{P_1^0 - Y_1(P_1^0 - P_2^0)} \qquad (15)$$

Funcțiile $P(X_1)$ — curba de vaporizare și $P(Y_1)$ — curba de condensare pot fi reprezentate împreună într-o diagramă $P-X, Y$ la $T = \text{const}$ (fig. 6) denumită diagramă de echi-

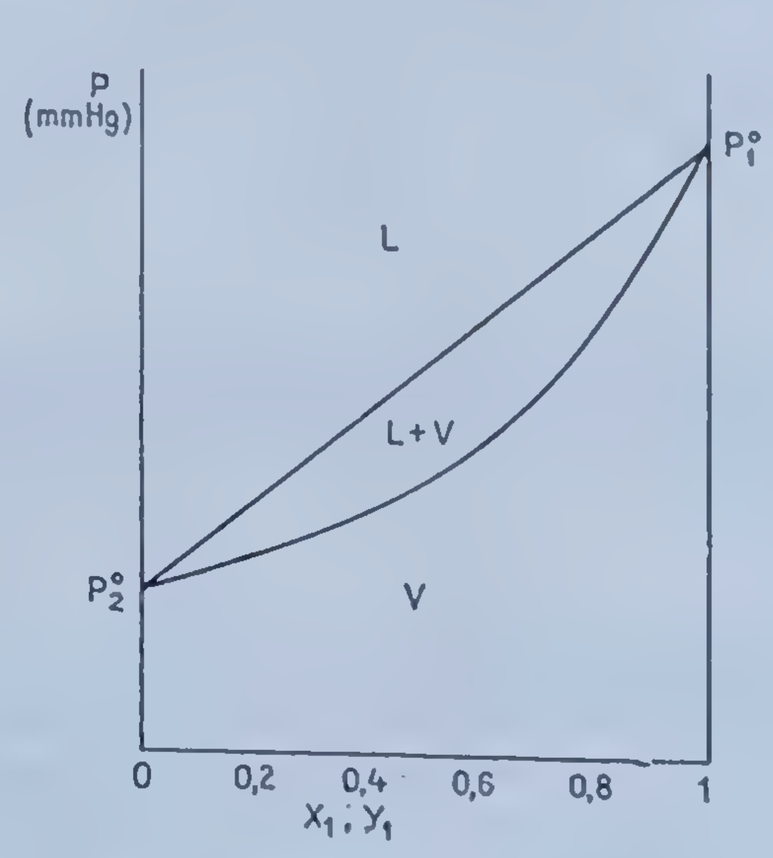


Fig. 6. Diagrama $P-X$, la $T = \text{const}$.

libru presiune — compoziție. Deasupra curbei de condensare se află faza lichidă iar dedesubtul curbei de vaporizare faza de vapori. Zona dintre curbe este zona echilibrului celor două faze ($L + V$).

Reprezentarea comportării ideale a unui amestec binar se poate face și într-o diagramă $T-X, Y$ la $P = \text{const}$ (fig. 7)

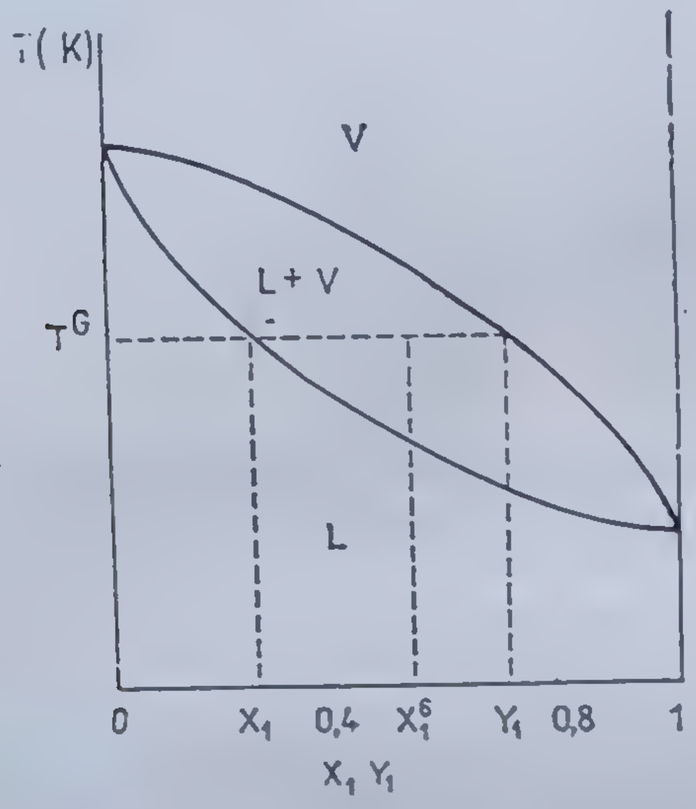


Fig. 7. Diagrama $T-X, Y$ la $P = \text{const}$.

denumită diagramă de echilibru temperatură — compoziție Curba superioară $T-Y_1$ este curba de condensare iar cea inferioară $T-X_1$ este curba de vaporizare. Faza lichidă și faza de vapori sînt plasate invers ca în fig. 6. Între curbe este zona de echilibru a celor două faze, lichid — vapori. T_1^0 și T_2^0 reprezintă temperaturile de fierbere ale componenților puri. Din diagrama temperatură—compoziție (fig. 7) se pot calcula cantitățile fazelor prezente la echilibru (exprimate de exemplu prin numere de moli n^L și n^V) cu ajutorul „regulei pîrghiilor" sau a segmentelor inverse. Considerînd X_1^G — compoziția globală a amestecului inițial care la temperatura și presiunea de echilibru se „desface" în lichid de compoziție X_1 și vapori de compoziție Y_1 atunci avem:

$$\frac{n^L}{n^V} = \frac{Y_1 - X_1^G}{X_1^G - X_1} \tag{16}$$

Relația (16) permite calculul lui n^L, și n^V dacă se cunosc X_1^G, X_1, Y_1 și n^G (numărul total de moli din sistem) întrucît avem în plus:

$$n^G = n^L + n^V \tag{17}$$

B. Sisteme neideale (reale)

Sistemele care nu satisfac legea lui Raoult în formă scrisă anterior (ecuația 10) se numesc sisteme reale (neideale). Numărul sistemelor de acest fel care se întîlnesc în practică este extrem de mare și nu se pot efectua determinări experimentale pentru toate, în vederea determinării variabilelor care caracterizează e. l. — v. și construirii diagramelor de echilibru.

Din acest motiv aplicarea metodelor de calcul în corelarea și predicția e. l. — v. este de mare importanță pentru ingineria chimică, datele de e. l. — v. fiind necesare proiectării instalațiilor de distilare și rectificare din industrie. Pentru descrierea e. l. — v. se poate aplica criteriul termodinamic bazat pe minimul funcției entalpie liberă (v. *Echilibru între faze*). Unui sistem multicomponent cu două faze (L — lichid, V — vapori) i se poate asocia funcția:

$$G(T, P, n_i^L, n_i^V) = \sum_{i=1}^{N} n_i^L \mu_i^L + \sum_{i=1}^{N} n_i^V \mu_i^V \tag{18}$$

cu N — numărul de componenți din sistem, n_i — numărul de moli de component i, μ_i — potențialul chimic al componentului i. Indicii L și V desemnează fazele. Numerele de moli sînt supuse restricțiilor de sistem închis:

$$n_i^L + n_i^V = n_i^0 \quad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{19}$$

$$n_i^L \geqslant 0\,;\; n_i^V \geqslant 0$$

La echilibru, funcția G la T și P constante este minimă (cu restricțiile (19)):

$$\min G_{T,P}(n_i^L, n_i^V). \tag{20}$$

Considerînd restricțiile și aplicînd condițiile de minim, se obține sistemul de ecuații neliniare:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{21}$$

Problema e. l. — v. în sisteme multicomponente este deci de a determina n_i^L și n_i^V la echilibru, date fiind T, P și n_i^0 cu restricțiile (19). Ea nu este rezolvată întotdeauna în această formă (vezi mai jos tipurile de calcule la echilibru).

Problema este mai cunoscută în formularea (21). Deoarece potențialele chimice sînt exprimate în toate modelele (v. *Potențial chimic*) ca funcție de T, P și compoziția fazei rezultă:

$$\mu_i^L(T, P, X_1, X_2 \ldots, X_{N-1}) = \mu_i^V(T, P, Y_1, Y_2, \ldots, Y_{N-1}) \tag{22}$$

$$i = 1, 2 \ldots, N$$

respectiv un sistem de N ecuații cu $2(N+1)$ necunoscute: X_1, X_2, X_{N-1}, reprezintă fracțiile molare ale componenților în faza lichidă iar $Y_1, Y_2, \ldots, Y_{N-1}$ fracțiile molare ale componenților în faza de vapori. Se pot formula mai multe tipuri de calcule bazate pe ecuațiile (22) care să conducă la determinarea tuturor variabilelor în starea de echilibru (tabelul 3).

Tabelul 3

Tipuri de calcule de echilibru lichid — vapori

Nr. crt.	Date cunoscute (la echilibru)	Denumirea calculului în literatură	Mărimi calculate (la echilibru)
1	T, X	*Bubble P* (punct de fierbere P)	P, Y
2	P, X	*Bubble T* (punct de fierbere T)	T, Y
3	T, Y	*Dew P* (Punct de rouă P)	P, X
4	P, Y	*Dew T* (punct de rouă T)	T, X
5	T, P	*Flash T, P* (vaporizare la echilibru)	X, Y

în tabelul 3, X este vectorul de componente $(X_1, X_2, \ldots X_N)$ iar Y — vectorul de componente $(Y_1, Y_2, \ldots, Y_N)$. Numărul de variabile este același ca cel menționat deoarece există și relațiile:

$$\sum_{i=1}^{N} X_i = 1; \quad \sum_{i=1}^{N} Y_i = 1 \tag{23}$$

Forma generală a condițiilor de echilibru de faze în sisteme multicomponente conduce la adoptarea unor metode similare din punct de vedere formal pentru toate fazele sistemului, metodă care constă în aplicarea unor factori de corecție expresiilor limită ale relațiilor valabile în cazul amestecurilor ideale. În cadrul modelelor pentru potențialul chimic în sisteme reale este folosită funcția fugacitate, o „presiune corectată" în cazul substanțelor pure, o „presiune parțială corectată" în cazul componenților unui amestec (pentru definirea riguroasă, vezi *Fugacitate*). Un astfel de model „real" este de forma (pentru un amestec gazos):

$$\mu_i = \mu_i^{0'} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \tag{24}$$

și provine prin analogie cu modelul ideal:

$$\mu_i = \mu_i^{0''} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \tag{25}$$

În ecuațiile (24—25), $\mu_i^{0'}$ și $\mu_i^{0''}$ se numesc potențiale chimice standard, P_i reprezintă presiunea parțială a componentului i în amestecul de vapori, P_i^0 este o valoare a presiunii de la care s-a făcut integrarea (modelul din ecuația (25) poate fi obținut prin integrarea unei ecuații diferențiale); P_i și P_i^0 sînt la aceeași temperatură. Prin analogie presiunea parțială se substituie cu fugacitatea componentului i; f_i^0 reprezintă o valoare a fugacității la aceeași temperatură T și într-o stare care poate fi aleasă în principiu în mod arbitrar, dar care trebuie definită pentru a se putea preciza cu ajutorul ecuației (24) diferența între potențialele chimice $\mu_i - \mu_i^{0'}$. Această stare se numește stare de referință și apare datorită formei diferențiale a ecuațiilor termodinamice, care integrate necesită folosirea unei constante de integrare. $\mu_i^{0'}$ va fi deci potențialul chimic al componentului i. Aplicînd ecuația (24) atît pentru faza lichidă cît și pentru cea de vapori și introducînd condiția generală de echilibru (ecuația (22)) rezultă:

$$\mu_i^{0V} + RT \ln \frac{f_i^V}{f_i^{0V}} = \mu_i^{0L} + RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{0L}} \tag{26}$$

Starea de referință fiind aceeași pentru ambele faze, avem $f_i^{0L} = f_i^{0V}$ și $\mu_i^{0L} = \mu_i^{0V}$. Din condiția generală de echilibru rezultă deci o condiție echivalentă, egalitatea fugacităților pentru fiecare component în ambele faze:

$$f_i^V = f_i^L \tag{27}$$

Calcule de e. l. — v. *la presiuni joase*

În cazul fazei de vapori, folosirea ca stare de referință a stării de gaz ideal permite scrierea fugacității, sub forma:

$$f_i^V = P \cdot Y_i \cdot \varphi_i \tag{28}$$

relație care poate fi considerată ca legea lui Dalton generalizată. φ_i poartă numele (impropriu) de coeficient de fugacitate al componentului i în amestec și din punct de vedere matematic este o funcție de temperatură, presiune și compoziția fazei la fel ca și fugacitatea. În cazul fazei lichide datorită faptului că presiunea parțială la care se raportează fugacitatea se măsoară prin faza de vapori coexistentă, calcularea valorii numerice a fugacității necesită exprimarea presiunii parțiale ca o funcție de compoziția fazei lichide. Forma limită a relației dintre presiunea parțială a unui component și concentrația componentului în faza lichidă, aplicabilă amestecurilor ideale, este legea lui Raoult (ecuația (10)). Pentru sisteme neideale, raportul dintre fugacitatea unui component în soluție și fugacitatea componentului pur este în general diferită de concentrația componentului respectiv. Pentru păstrarea formei simple a relațiilor care permit tratarea proprietăților amestecurilor ideale, în cazul amestecurilor reale (neideale) acest raport a fost denumit activitate termodinamică și el înlocuiește fracția molară, în expresia legii lui Raoult (v. *Activitate termodinamică*). Legea lui Raoult pentru sisteme reale se poate deci scrie în forma:

$$\frac{f_i^L}{f_i^{0L}} = a_i \tag{29}$$

cu f_i^{0L} — fugacitatea de referință.

Legătura între activitate și fracție molară se poate exprima astfel:

$$a_i = \gamma_i x_i \tag{30}$$

unde γ_i poartă numele (impropriu) de coeficient de activitate al componentului i în amestec și din punct de vedere matematic este o funcție de temperatură, presiune și compoziția fazei la fel ca și activitatea. Fugacitatea fazei lichide în amestecul real poate deci să fie exprimată sub forma:

$$f_i^L = f_i^{0L} \cdot X_i \cdot \gamma_i \tag{31}$$

Prin egalarea fugacităților componentului i în faza lichidă și în faza de vapori (ecuațiile (28) și (31)) se obține relația fundamentală:

$$P \cdot Y_i \cdot \varphi_i = f_i^{0L} \cdot X_i \cdot \gamma_i \tag{32}$$

în care alături de mărimile fizice care pot fi măsurate direct apar ca factori de corecție funcțiile: $\varphi_i(T, P, Y_1, Y_2, \ldots Y_N)$, $f_i^{0L}(T, P)$ și $\gamma_i(T, P, X_1, X_2, \ldots, X_N)$. Pentru ca ecuația (32) să poată fi utilizată în calculul e. l. — v. în sisteme multicomponente sînt necesare modele pentru evaluarea funcțiilor mai sus menționate: φ_i, f_i^{0L} și γ_i. Ele vor fi prezentate în continuare. Ecuația (32), sub forma menționată, este utilizată pentru calcule de e. l. — v. la presiuni joase (sub 10 atm), întrucît modelele pentru coeficientul de activitate nu mai pot ilustra comportarea reală a fazei lichide la presiuni ridicate.

Calcule de e. l. — v. *la presiuni înalte*

Aceste calcule utilizează modelul real „fugacitate" în ambele faze (la echilibru este satisfăcută deci ecuația (28)). Utilizînd coeficienții de fugacitate atît în faza lichidă cît și în faza de vapori, ecuația (28) devine:

$$X_i \cdot \varphi_i^L(T, P, X_1, X_2, \ldots, X_N) = Y_i \cdot \varphi_i^V(T, P, Y_1, Y_2, \ldots, Y_N) \tag{33}$$

cu φ_i^L — coeficientul de fugacitate al componentului i în faza lichidă iar φ_i^V coeficientul de fugacitate al componentului i în faza de vapori. Prin introducerea notației $K_i = Y_i/X_i$, numită constantă de echilibru și folosită ca atare în literatura de specialitate, ecuația (33) devine:

$$K_i = \frac{\varphi_i^L\ (T, P, X_1, X_2, \ldots, X_N)}{\varphi_i^V\ (T, P, Y_1, Y_2, \ldots, Y_N)} \qquad (34)$$

Pentru utilizarea ecuației (34) în calcule de echilibru este necesară evaluarea coeficienților de fugacitate în fază lichidă și de vapori cu modele adecvate (vezi mai departe).

Modele pentru coeficientul de activitate (γ_i)

O aplicabilitate deosebită o au modelele care implică numai parametri de interacțiune binari. Avantajul constă în faptul că din corelarea datelor experimentale din sisteme binare se obțin parametrii de interacțiune binari care se folosesc apoi în sisteme multicomponente, în calcule, care utilizează ecuația (32). Cele mai frecvent utilizate modele sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4

Modele frecvent utilizate pentru coeficientul de activitate

Autori	Parametri pentru sistemul binar
Margules (1895)	2—5
van Laar (1910)	2
Wilson (1964)	2
Renon și Prausnitz, NRTL (1968)	3
Marina și Tassios, LEMF (1973)	2
Palmer și Smith, variantă NRTL (1972)	2
Deer și Deal, ASOG (1969)	2
Abrams și Prausnitz, UNIQUAC (1975)	2
Fredeslund, Jones, Prausnitz, UNIFAC (1975)	2

Dintre acestea vor fi prezentate pe scurt modelele Margules, van Laar, Wilson și NRTL.

Modelul Margules. Se consideră un amestec binar de lichide ale cărui funcții de exces sînt raportate la un amestec ideal de aceeași temperatură și presiune. Entalpia liberă molară de exces G^E satisface condițiile:

$$G^E = 0 \text{ pentru } X_1 \to 0$$

$$G^E = 0 \text{ pentru } X_2 \to 0$$

Cea mai simplă expresie care satisface aceste condiții la limită este de forma:

$$G^E = A \cdot X_1 \cdot X_2 \qquad (35)$$

unde A este o constantă caracteristică pentru cei doi componenți ai amestecului, care depinde de temperatură, dar este independentă de compoziția acestuia. Din această expresie, corelată cu ecuația:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \qquad (36)$$

rezultă expresia coeficienților de activitate în funcție de fracțiile molare:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} \cdot X_2^2 \qquad (37)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} \cdot X_1^2$$

La diluții infinite ale amestecurilor:

$$\lim_{X_1 \to 0} \ln \gamma_1 = \frac{A}{RT}\ ;\ \lim_{X_2 \to 0} \ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} \qquad (38)$$

deci:

$$\gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty$$

cei doi coeficienți de activitate sînt egali între ei. Constanta A poate fi pozitivă sau negativă, prezentînd uneori o ușoară dependență de temperatură.

Modelul van Laar. Utilizează pentru G^E expresia:

$$G^E = \frac{X_1 X_2 b_1 b_2}{X_1 b_1 + X_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \qquad (39)$$

în care a_1, b_1 și a_2, b_2 reprezintă constantele a, b din ecuația de stare van der Waals pentru cei doi componenți din amestec. Coeficienții de activitate au următoarele expresii:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'}{B'} \cdot \frac{X_1}{X_2}\right)^2} \qquad (40)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'}{A'} \cdot \frac{X_2}{X_1}\right)^2}$$

în care:

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \qquad (41)$$

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2$$

Dacă se tratează A', B' ca parametri ajustabili, ecuația lui van Laar poate fi aplicată cu succes la evaluarea coeficienților de activitate ai unor amestecuri binare de lichide care prezintă deviații considerabile de la idealitate: benzen + + izooctan, *n*-propanol + apă etc.

Modelul Wilson. Este considerat un model de orientare a moleculelor datorită interacțiunilor prezente în lichid, ceea ce conduce la o „concentrație locală" în jurul unei anumite molecule, diferită de concentrația medie. Ecuația Wilson

pentru entalpia liberă de exces conține doi parametri de interacțiune binari:

$$G^E = -\sum_{i=1}^{N} X_i \ln\left(\sum_{j=1}^{N} \Lambda_{ij} X_j\right) \tag{42}$$

în care:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT}\right) \tag{43}$$

În ecuațiile (42) și (43), N este numărul componenților din sistem, V^L — volumul molar al lichidului. Parametrul de interacțiune binar este $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ care constituie un termen energetic determinat de diferența dintre energia de interacțiune a perechii $i - j$ și cea a perechii $i - i$. Acest parametru este o funcție de temperatură, putînd fi aproximat cu o constantă numai într-un domeniu îngust de temperaturi. Pentru coeficientul de activitate rezultă la o presiune de referință P_0:

$$\ln \gamma_i^{(P_0)} = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{N} X_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{N} \frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{N} X_j \Lambda_{kj}} \tag{44}$$

cu $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = \Lambda_{kk} = 1$

Comportarea ideală corespunde în sistem binar condiției $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$. Pentru $\Lambda_{12} > 1$ și $\Lambda_{21} > 1$ sistemul prezintă abateri negative de la idealitate, adică $G^E < 0$. Pentru $\Lambda_{12} < 1$ și $\Lambda_{21} < 1$ sistemul prezintă abateri pozitive, respectiv $G^E > 0$. Modelul Wilson permite o bună corelare a datelor de e. l. — v. în sisteme binare, la presiuni joase. Dezavantajul constă în faptul că nu poate fi folosit decît la amestecuri binare cu miscibilitate totală.

Modelul NRTL. Renon și Prausnitz au înlăturat o parte din limitările ecuațiilor Wilson prin introducerea unui parametru suplimentar în relația dintre concentrațiile locale și cele analitice. În final se ajunge pentru entalpia liberă de exces la o expresie de forma (în sistem binar):

$$\frac{G^E}{RT} = X_1 X_2 \left(\frac{\tau_{21} Q_{21}}{X_1 + X_2 Q_{21}} + \frac{\tau_{12} Q_{12}}{X_2 + X_1 \cdot Q_{12}}\right) \tag{45}$$

cu notațiile:

$$\tau_{12} = \ln \frac{P_{12}^S}{P_{22}^S}; \quad \tau_{21} = \ln \frac{P_{21}^S}{P_{11}^S}$$

$$Q_{12} = \exp\left(\frac{\Delta^V H_{12} - \Delta^V H_{22}}{RT} + \tau_{12}\right)$$

$$Q_{21} = \exp\left(\frac{(\Delta^V H_{21} - \Delta^V H_{11}}{RT} + \tau_{21}\right)$$

cu parametrii P_{12}^S și $\Delta^V H_{12}$. În ecuațiile de mai sus, P_{11}^S, P_{22}^S, $\Delta^V H_{11}$ și $\Delta^V H_{22}$ reprezintă presiunile de vapori și entalpiile de vaporizare pentru componenții puri la temperatura T.

Calculul coeficientului de fugacitate (φ_i)

Coeficientul de fugacitate φ_i al componentului i în amestec (definit anterior) se evaluează din expresia:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j} - \frac{RT}{v}\right] dv - \ln Z \tag{46}$$

în care Z este factorul de compresibilitate $Z = \dfrac{P \cdot v}{RT}$.

De cele mai multe ori datele experimentale lipsesc și mărimile din ecuația de mai sus se calculează folosind relații deduse din ecuații de stare (v. *Ecuații de stare*). Pentru exemplificare se prezintă expresia coeficientului de fugacitate dedusă utilizînd expresia (46) din ecuația de stare Redlich—Kwong — Soave (RKS):

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2\sum X_k \cdot a_{ki}}{RTb} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{ab_i}{RTb^2}\left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b}\right) - \ln Z \tag{47}$$

Pentru semnificația coeficienților a, b, a_i, b_i a se vedea *Ecuații de stare* (ecuația RKS).

Fugacitatea de referință (f_i^{0L})

Fugacitatea unui lichid pur saturat este egală cu fugacitatea vaporilor (puri) saturanți la temperatura T și presiunea de vapori P^S.

$$f_i^{0L} = f_i^{0(P_i^S)} = \varphi_i^S P_i^S$$

Pentru presiunea de referință P^0 rezultă în final:

$$f_i^{0L(P^0)} = \varphi_i^S P_i^S \exp\left[-\frac{V_i^L}{RT}(P_i^S - P^0)\right] \tag{48}$$

Expresia (48) este valabilă pentru componenți condensabili.

Metode experimentale de determinare a datelor de echilibru L—V

Metodele experimentale se împart în două categorii: statice și dinamice. În metodele statice determinarea presiunii de vapori se efectuează într-un recipient închis. Temperatura recipientului se menține constantă pentru ca în el să se stabilească echilibrul între faza de vapori și faza condensată. Pentru condiții obișnuite de temperatură se folosesc aparate de tip Kegnault — Magnus și Ramsey — Young. La temperaturi înalte se poate folosi un aparat de tip Sajotchewsky. O largă extindere o au aparatele de tip „izoteniscop" utilizate pe domenii relativ mari de temperatură. Dintre metodele dinamice cea mai importantă este metoda „punctului de fierbere", care constă în determinarea temperaturii de fierbere a amestecului la o presiune dată, egală cu presiunea de vapori pentru temperatura respectivă. S-au impus două metode: metoda simplei vaporizări și metoda circulatorie. În cadrul metodei cu circulație se folosesc două tipuri de aparate: tip Othmer, care folosește numai recircularea fazei de vapori, și aparate de tip Gillespie, în care se recirculă și faza lichidă utilizînd efectul de pompă Cottrel.

Bibl.: King, M. B., *Phase equilibrium in mixtures*, Pergamon Press, London, 1969; Gothard, F. A., *Echilibre lichid—vapori*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1975; Geană, D., *Corelarea echilibrelor binare lichid — vapori*, Rev. Chim., 32(4), 1981, p. 337.

ECHILIBRU RADIOACTIV (în cadrul unui proces de dezintegrare radioactivă), stadiul în care viteza de dezintegrare a unui radionuclid (părinte) este egală cu viteza de formare a noului radionuclid (descendent), adică $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$, unde λ este constanta radioactivă iar N — numărul de nuclee, indicii 1 și 2 arată proveniența radionuclidului „părinte" sau „descendent". Amintim că viteza de dezintegrare a unui radionuclid oarecare este descrisă de ecuația: $dN = \lambda N\, dt$ care după integrare devine $N = N_0 e^{-\lambda t}$, în care N reprezintă numărul de nuclee rămase nedezintegrate după timpul $(t + dt)$, N_0—numărul inițial al nucleelor la momentul $t = 0$. Numărul total de nuclee N_2 formate prin dezintegrarea radionuclidului N_1 și rămase nedezintegrate la finele intervalului de timp $(t + dt)$ este descris de relația:

$$dN_2 = \lambda_1 N_1\, dt - \lambda_2 N_2\, dt, \qquad (1)$$

care după integrare devine:

$$N_2 = N_2^0\, e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 N_1^0 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] \qquad (2)$$

La echilibru, viteza de dezintegrare a nucleelor N_1 devine egală cu viteza de formare a nucleelor N_2:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} \quad \text{sau} \quad \lambda_1 N_1 dt = \lambda_1 N_1\, dt - \lambda_2 N_2\, dt \qquad (3)$$

În fig. 1 se dă exemplul de e.r. al radonului - 222 format prin dezintegrarea α a radiului - 226, după schema:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\mathrm{Rn} + ^{4}_{2}\alpha \qquad (4)$$

Studiul vitezelor de dezintegrare și formare, conform relației

Fig. 1.

(4) arată că în primele 10 zile viteza de acumulare a heliului ($^4_2\alpha$ sau $^4_2$He) este considerabilă, urmînd ca după acest timp ea să se micșoreze simțitor, iar după o lună să devină staționară. În timp ce viteza de dezintegrare a ^{226}Ra scade conform legii exponențiale, viteza de formare a ^{222}Rn crește după aceeași lege. Astfel 1 g de ^{226}Ra prin dezintegrare radioactivă produce 172 mm^3 de heliu pe an și 0,65 mm^3 de radon - 222 în decurs de numai cîteva săptămîni, după care acumularea ^{222}Rn devine staționară, atingînd e. r. (fig. 1). Deoarece constanta radioactivă λ a ^{226}Ra este mult mai mică decît cea a ^{222}Rn, și pentru ca numărul de nuclee de radiu ce se dezintegrează la momentul t să fie egal (la echilibru) cu numărul nucleelor ce se formează la același moment t, adică de ^{222}Rn, primele trebuie să fie în cantitate mai mare, ceea ce se poate calcula din relația:

$$n = \frac{T_{1/2}\,^{226}\mathrm{Ra}}{T_{1/2}\,^{222}\mathrm{Rn}} = \frac{1590 \cdot 365}{3{,}825} = 150500$$

Interpretînd relația (2) în funcție de raportul perioadelor de înjumătățire $T_{1/2}$ se disting trei cazuri:
a) Cînd $\lambda_1 < \lambda_2$, adică cînd nuclidul-părinte N_1 are o viață mai lungă decît a nuclidului-descendent, se obține un echilibru tranzient caracterizat prin aceea că radionuclidul descendent N_2 se dezintegrează aparent cu un timp de înjumătățire $T_{1/2}$ aproximativ de cel al lui N_1, iar acumularea nucleelor la momentul t este descrisă de relația:

$$\lim_{t\to\infty} N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2 - \lambda_1}\, e^{-\lambda_1 t} \qquad (5)$$

Timpul maxim (t_{max}) în care concentrația nucleelor N_2 atinge valoarea maximă este dat de relația:

$$t_{max} = \frac{2{,}303}{\lambda_2 - \lambda_1} \log \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad \text{sau} \quad \frac{T_{2\,1/2}}{T_{1\,1/2} - T_{2\,1/2}} \approx \text{const.} \qquad (6)$$

Pe această relație se bazează lucrul cu generatorii de radioizotopi folosiți cu mult succes în medicina nucleară, ca de exemplu: $^{99}\mathrm{Mo} \xrightarrow{\beta^-} {}^{99m}\mathrm{Tc}$; $^{113}\mathrm{Sn} \xrightarrow{\text{C.E.}} {}^{113m}\mathrm{In}$ și alții.

b) *Cînd* $\lambda_1 \ll \lambda_2$, înseamnă că radionuclidul părinte are o viață foarte lungă și e. r., stabilit după un timp egal cu 10 $T_{2\,1/2}$, se păstrează constant timp de secole, de unde și denumirea de *echilibru secular.* În acest caz, deoarece termenul $e^{-\lambda_1 t}$ este neglijabil, pentru echilibru se obține relația:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{N_2^\infty}{N_1^0} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \approx \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx \text{const.} \qquad (7)$$

Atît timp cît cantitatea de radionuclid N_1 se poate considera constantă, la fel rămîne constantă și cantitatea de radionuclid N_2 format și care coexistă cu N_1.
c) *Cînd* $\lambda_1 > \lambda_2$, înseamnă că radionuclidul-părinte N_1 are o viață mai scurtă decît cea a radionuclidului-descendent N_2 și stabilirea e. r. între N_1 și N_2 nu poate avea loc, deoarece, în acest caz N_2/N_1 tinde spre ∞, dat fiind că numitorul tinde spre zero mai repede decît numărătorul atunci cînd t tinde de asemenea spre ∞. Ecuația caracteristică acestui caz este:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \frac{e^{-\lambda_2 t}}{e^{-\lambda_1 t}} \qquad (8)$$

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A., T., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Compuși marcați și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

ECHILIBRU SOLID—LICHID, stare a unui sistem termodinamic definită asemănător cu *Echilibrul între faze,* dar cu precizarea fazelor: solide și lichide (v. *Echilibru între faze*).

I. *SISTEME MONOCOMPONENTE*

Se va considera un sistem cu un singur component și două faze prezente la echilibru: faza solidă și faza lichidă. Din legea fazelor (v. *Echilibru între faze*):

$$l = N - \varphi + 2$$

(unde l este numărul gradelor de libertate, N — numărul de componenți din sistem, φ — numărul fazelor prezente la echilibru), rezultă pentru sistemul considerat ($N = 1$, $\varphi = 2$) un singur grad de libertate. Precizînd de exemplu temperatura sistemului înseamnă că cele două faze coexistă în echilibru la o singură presiune. Relația care corelează temperatura de echilibru și presiunea corespunzătoare este ecuația Clausius — Clapeyron (v. *Echilibru lichid — vapori*). Pentru e. s. — l. ea are forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta^t H}{T \cdot \Delta^t V} \qquad (1)$$

unde $\Delta^t H$ este entalpia molară de topire, iar $\Delta^t V$ — variația volumului molar la topire. Considerînd $\Delta^t H = \text{const}$ și $\Delta^t V = \text{const}$, prin integrarea ecuației (1) se obține:

$$P = \frac{\Delta^t H}{\Delta^t V} \cdot \ln T + \text{const.} \qquad (2)$$

Aceasta este ecuația curbei de topire din diagrama cu punct triplu prezentată la echilibrul lichid — vapori. Ecuația Clausius—Clapeyron (1) permite calculul pantelor dP/dT ale curbelor de topire din diagramele de echilibru. Punînd $\Delta^t V = V$ (lichid) — V (solid) și cum în general V (lichid) $> V$ (solid) iar $\Delta^t H$ este totdeauna pozitivă, rezultă că pentru majoritatea substanțelor temperatura de topire crește cu creșterea presiunii. Pentru topirea gheții, înlocuind în relația (1) valorile $\Delta^t H = 1435$ cal/mol, V (lichid) $= 18$ cm³/mol și V (solid) $= 19{,}63$ cm³/mol, se obține $dT/dP = -7{,}5 \cdot 10^{-3}$ grad/atm, cazul apei fiind o excepție, unde temperatura de topire descrește cu presiunea. Ca urmare pentru apă, curba de topire va fi înclinată invers decît la celelalte substanțe care au $dT/dP > 0$.

II. *SISTEME MULTICOMPONENTE*

Vor fi luate în discuție sisteme binare. O clasificare posibilă a tipurilor de e. s. — l. în astfel de sisteme este următoarea:
a) sisteme cu miscibilitate totală în stare lichidă și total nemiscibile în stare solidă.
b) sisteme cu miscibilitate totală în stare lichidă și cu miscibilitate totală sau parțială în stare solidă.
c) sisteme cu miscibilitate parțială în stare lichidă.
În cele ce urmează vor fi analizate principalele tipuri de e. s. — l. în sisteme cu doi componenți.

Sisteme cu un singur eutectic

Se consideră că cei doi componenți A și B ai sistemului sînt totali miscibili în faza lichidă și total nemiscibili în faza solidă unde formează un amestec mecanic. Din motive de evitarea complexității, pentru reprezentarea e. s. — l. nu se folosesc în general diagrame tridimensionale: presiune — temperatură — compoziție. În practică proprietățile sistemelor în stare condensată variind mai puțin cu presiunea se analizează îndeosebi diagrame temperatură — compoziție la presiune constantă (de obicei 1 atm). Diagrama de echilibru pentru tipul de sistem menționat este reprezentată în fig. 1(b)

Pe abscisă sînt reprezentate concentrațiile exprimate prin fracții molare X_B^L, X_B^S (L — lichid, S — solid) iar pe ordonată temperatura. Cele două linii T_AE și T_BE se numesc curbele de cristalizare a lui A, respectiv B, formînd împreună curba

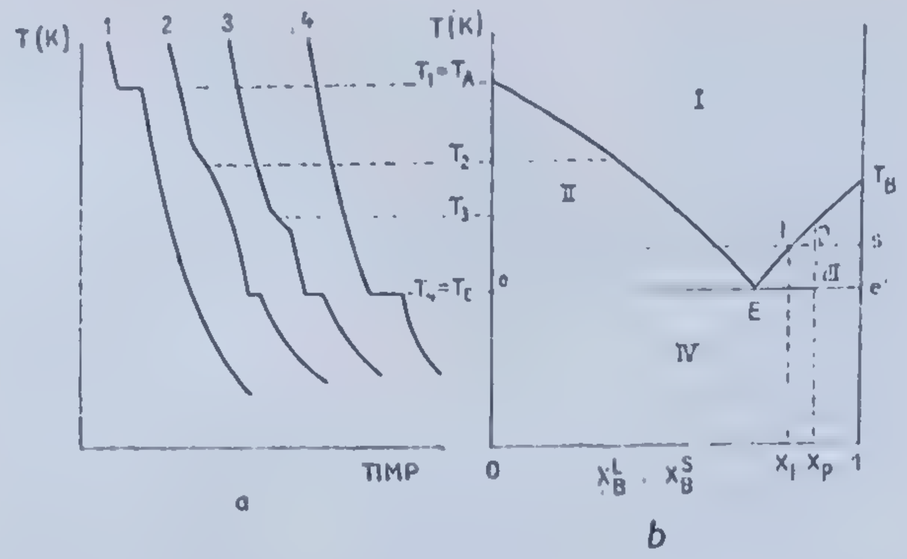


Fig. 1. Curba de răcire pentru diagrama cu un singur eutectic.

liquidus $T_A\ E\ T_B$, numită astfel deoarece deasupra ei sistemul se găsește în fază lichidă. Linia orizontală care trece prin E face parte din curba solidus $T_AcEe'T_B$ sub care sistemul este complet în fază solidă. Curbele liquidus și solidus împart diagrama în patru domenii. În domeniul I sistemul este în fază lichidă. Din legea fazelor (scrisă în forma $l = N - \varphi + 1$, deoarece $P = \text{const}$) pentru $\varphi = 1$ rezultă $l = 2$, deci sistemul este bivariant; poate varia atît concentrația cît și temperatura fără să apară o nouă fază. Pe curba liquidus, numărul fazelor este $\varphi = 2$. Aplicînd legea fazelor se obține $l = 1$, deci sistemul este monovariant. La o concentrație dată corespunde o singură temperatură bine determinată; dacă spre exemplu mărim temperatura dispare faza solidă. În domeniul II și III sînt de asemenea două faze (lichid + solid A și respectiv lichid + solid B) și $l = 1$. De exemplu, dacă se menține sistemul de compoziție X_p la temperatura t_p (punctul p), se vor separa două faze: o fază solidă a cărei compoziție este substanța B în stare pură (punctul B) și o fază lichidă a cărei compoziție este dată de punctul l. În punctul E cele două substanțe cristalizează concomitent ca substanțe pure. Punctul E se numește eutectic. Aici coexistă trei faze: două faze solide și una lichidă. Pentru $\varphi = 3$ rezultă din legea fazelor $l = 0$ (sistemul este invariant). Pentru un sistem dat punctul eutectic are compoziție și temperatură fixă (la presiune dată). În domeniul IV sistemul se găsește în fază solidă. A și B sînt nemiscibile și formează un amestec mecanic. În domeniile II și III, așa cum s-a arătat, se găsesc două faze: lichidă și solidă. În practică interesează adesea cantitățile $m(l)$ și $m(s)$, respectiv masa lichidului și masa solidului pentru un sistem de compoziție globală, inițială dată. Calculul se face cu „regula pîrghiilor" sau a segmentelor inverse (v. și *Echilibru lichid — vapori*). Dacă considerăm punctul p din fig. 1 (b) cu coordonatele X_p și t_p atunci putem scrie:

$$\frac{m(l)}{m(s)} = \frac{ps}{pl} \qquad (3)$$

Dacă și cantitatea totală de sistem (m) este cunoscută, adică:

$$m(l) + m(s) = m \qquad (4)$$

se pot calcula $m(l)$ și $m(s)$. Diagramele de e. s. — l. se construiesc pe baza „curbelor de răcire" (metoda analizei ter-

mice). Amestecurile de diferite compoziții se încălzesc pînă la temperaturi mai mari decît temperatura de topire a acestora, după care se înregistrează la răcire, variația temperaturii în funcție de timp. Mai multe tipuri de curbe de răcire sînt redate în fig. 1 (a), prezentîndu-se concomitent și modul de determinare a diagramei de echilibru cu un singur eutectic. Compoziția 1 se referă la componentul A pur care cristalizează la temperatura T_1. La această temperatură apare un segment orizontal, temperatura rămînînd constantă și se degajă căldura de cristalizare. În continuare apare o nouă curbă continuă care reprezintă răcirea substanței solide. Compoziția 2 se referă la amestecul de doi componenți de compoziție dată. La temperatura T_2 se depun din topitură primele cristale de component A pur, pe curbă apărînd o inflexiune. Temperatura nu mai este constantă ci scade continuu: solidul A care cristalizează este în echilibru cu lichidul $(A + B)$ care își modifică continuu compoziția, devenind mai bogat în B. Cînd temperatura probei a ajuns la T_E compoziția fazei lichide este X_E (punctul eutectic); are loc cristalizarea simultană a celor doi componenți, cristalizare fără schimbare de compoziție a lichidului. Ca urmare, pe curba de răcire, la T_E apare un segment orizontal. Compoziția 3 are o alură asemănătoare cu 2, dar amestecul inițial al celor doi componenți a avut altă compoziție și ca urmare cristalizarea componentului A a început la temperatura T_3. Compoziția 4 corespunde amestecului de compoziție corespunzătoare punctului eutectic; curba de răcire prezintă un segment orizontal la temperatura T_E, temperatură la care se solidifică lichidul eutectic. În mod asemănător se pot determina și alte curbe de răcire care corespund compozițiilor aflate pe ramura ET_B a curbei liquidus.

Diagrame de echilibru cu un singur eutectic dau substanțe cu structuri cristaline foarte diferite: benzen-naftalină, LiCl—KCl, CaO—MgO, precum și unele aliaje: Pb—Ag, Au—Tl etc. (v. *Aliaje*).

Ecuațiile curbelor de cristalizare pot fi deduse pornind de la condițiile generale de echilibru între faze (v. *Echilibru între faze*), mai precis de la egalitatea potențialului chimic al fiecărui component i în ambele faze (solidă și lichidă):

$$\mu_i^S = \mu_i^L \tag{5}$$

Temperatura de echilibru fiind identică în ambele faze, ecuația (5) se poate împărți prin T:

$$\frac{\mu_i^S}{T} = \frac{\mu_i^L}{T} \tag{6}$$

Luîndu-se în considerare o perturbare infinitesimală a sistemului în echilibru, matematic aceasta se reprezintă:

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu_i^S}{T}\right) = \mathrm{d}\left(\frac{\mu_i^L}{T}\right) \tag{7}$$

Utilizînd pentru potențialul chimic un model ideal (v. *Potențial chimic*) de tipul:

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i, \tag{8}$$

în care μ_i^0 este potențialul standard al componentului i pur, se ajunge în final la ecuația (pentru $P = \text{const}$):

$$\ln \frac{X_i^L}{X_i^S} = \frac{\Delta^t H_i^0}{R}\left(\frac{1}{T_i^{0t}} - \frac{1}{T}\right) \tag{9}$$

în care $\Delta^t H_i^0$ este entalpia de topire a componentului i (care a fost considerată constantă), T_i^{0t} — temperatura de topire a componentului i pur, X_i^L și X_i^S — fracțiile molare ale componentului i în faza lichidă și solidă. Dacă sistemul este binar, cum este cazul nostru, se vor obține deci ecuațiile:

$$\ln \frac{X_1^L}{X_1^S} = \frac{\Delta^t H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_1^{0t}} - \frac{1}{T}\right) \tag{10}$$

$$\ln \frac{X_2^L}{X_2^S} = \frac{\Delta^t H_0^2}{R}\left(\frac{1}{T_2^{0t}} - \frac{1}{T}\right)$$

La care se adaugă condițiile de normare:

$$X_1^L + X_2^L = 1$$
$$X_1^S + X_2^S = 1 \tag{11}$$

Pentru sisteme cu eutectic, în care faza solidă este un amestec mecanic al celor doi componenți puri vom avea:

$$X_1^S = 1 \text{ și } X_2^S = 1 \tag{12}$$

Sistemul de ecuații (10) se va reduce la:

$$\ln X_1^L = \frac{\Delta^t H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_1^{0t}} - \frac{1}{T}\right)$$
$$\ln X_2^L = \frac{\Delta^t H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T_2^{0t}} - \frac{1}{T}\right) \tag{13}$$

care poartă numele de ecuațiile Schröder — van Laar pentru sisteme cu eutectic. Ele conțin implicit soluțiile $T(X_1^L)$ și $T(X_2^L)$ care sînt ecuațiile celor două curbe de cristalizare (T_AE și ET_B din fig. 1 b). Aplicînd ecuațiile (13), în punctul eutectic se vor obține temperatura și compoziția eutecticului: T_E și X_{1E}^L (se are în vedere și condiția de normare $X_1^L + X_2^L = 1$). Sistemele care verifică ecuațiile (13) se numesc ideale. În cazul general, pentru sisteme „reale", ecuațiile (13) trebuiesc scrise utilizînd activitatea termodinamică în locul fracțiilor molare (vezi *Activitate termodinamică*). Introducînd coeficienții de activitate în fază lichidă prin relația:

$$a_i^L = \gamma_i^L \cdot X_i^L \tag{14}$$

se poate scrie sistemul de ecuații:

$$\ln \gamma_1^L X_1^L = \frac{\Delta^t H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_1^{0t}} - \frac{1}{T}\right) \tag{15}$$

$$\ln \gamma_1^L X_2^L = \frac{\Delta^t H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T_2^{0t}} - \frac{1}{T}\right)$$

Utilizînd pentru γ_1^L și γ_2^L modele adecvate (v. *Echilibru lichid — vapori*) se pot efectua calcule de e. s. — l. în sisteme binare cu eutectic.

Sisteme în care fazele solide sînt componenți puri și compuși definiți.

Componenții A și B nemiscibili în fază solidă pot forma compuși definiți (combinații chimice), care pot fi cu punct de topire congruent (fără descompunere) sau incongruent (compusul se descompune la topire). Compusul definit poate fi considerat ca rezultat al reacției:

$$mA + nB = A_mB_n$$

În fig. 2 este prezentată diagrama de echilibru a unui sistem în care combinația chimică AB se topește fără descompunere (pentru simplitate $m = n = 1$). Între curbele t_AE_1 și t_BE_2,

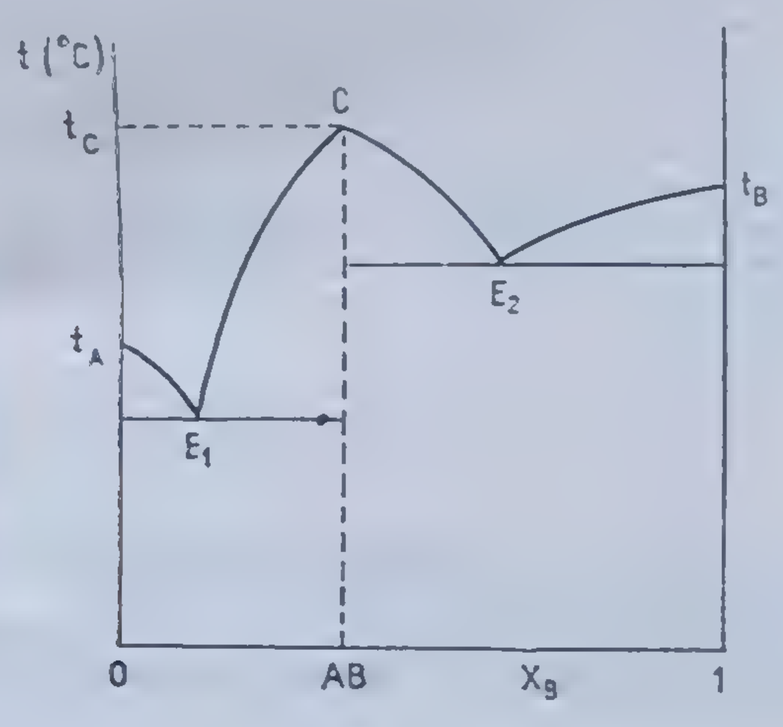


Fig. 2

care reprezintă compoziția lichidului în echilibru cu A solid și B solid la diferite temperaturi s-a intercalat curba E_1CE_2 care prezintă un maxim în punctul C. În acest punct, care reprezintă punctul de topire congruent al compusului AB, faza lichidă și solidă au aceeași compoziție, temperatura t_C fiind uneori mai înaltă decît temperaturile de topire ale componenților puri A și B (t_A și t_B). Diagrama este o combinare a două diagrame cu punct eutectic în contact pe izologa C-AB. Apar două puncte eutectice: E_1 — unde se află în echilibru faza lichidă cu $A(s) + AB(s)$ și E_2 — unde se află în echilibru faza lichidă cu $B(s) + AB(s)$. Sisteme care formează combinații chimice de tip AB, avînd deci, diagrama de echilibru asemănătoare cu cea din fig. 2 sînt $CaCl_2$—KCl, CuCl—$FeCl_3$, Au—Sn. Dacă cele două substanțe formează mai mulți compuși care nu se descompun la punctul de topire, diagrama de echilibru corespunde unirii mai multor diagrame cu un eutectic (exemplu sistemele Cu-Mg, K-Sb, etc.). Există cazuri în care combinația AB se descompune înainte de a se ajunge la temperatura de topire. În această situație topirea se numește incongruentă și diagrama de echilibru are aspectul din fig. 3. Curba t_BE corespunde cristalizării componentului B pur, iar porțiunea EP corespunde cristalizării compusului definit. Curba EP ar continua dacă compusul ar fi stabil după linia punctată. Punctul P se numește punct peritectic. Aici sistemul este invariant ($\varphi = 3, l = 0$). În domeniul I din fig. 3 sistemul este în fază lichidă. În domeniul II coexistă faza lichidă cu $A(s)$ pur, în domeniul III sînt două faze solide ($A(s) + AB(s)$), în domeniul IV — lichid și AB (solid), în domeniul V — lichid și $B(s)$ iar în domeniul VI — amestec mecanic de $B(s)$ și $AB(s)$. Punctul C este un maxim ipotetic care corespunde temperaturii ipotetice de topire a compusului AB.

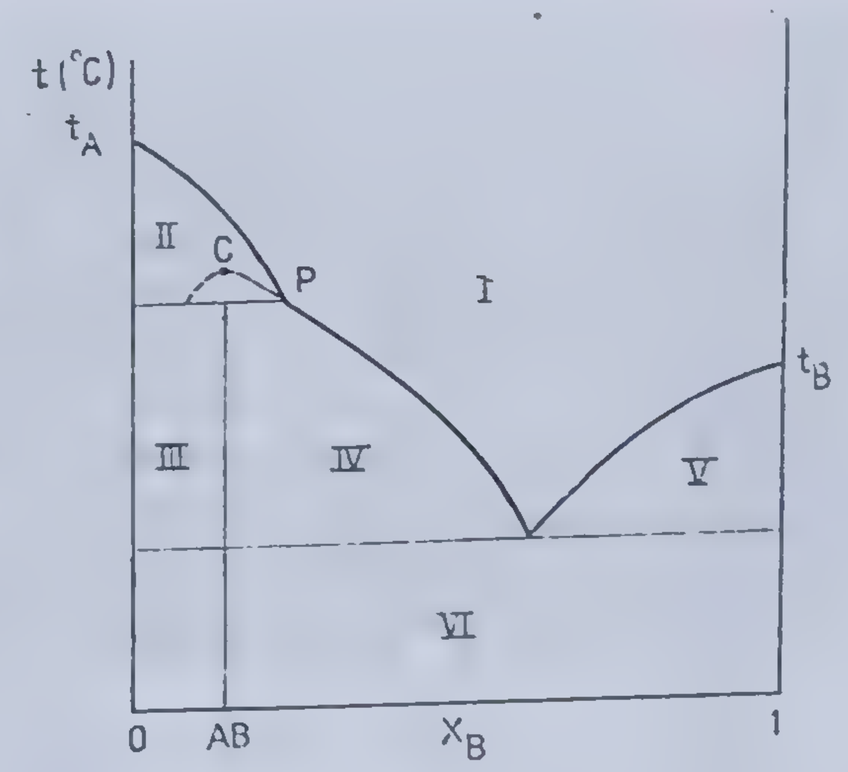


Fig. 3

Sisteme cu soluții solide

Diagrama de echilibru a unui astfel de sistem este prezentată în fig. 4; cei doi componenți A și B sînt total miscibili atît în fază lichidă cît și în fază solidă. Curba superioară — li-

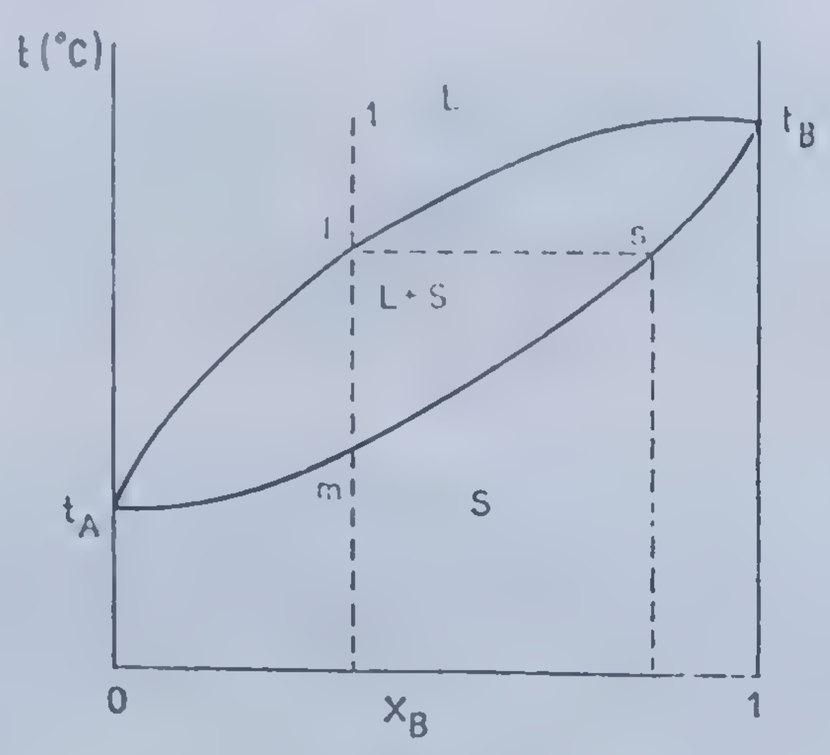


Fig. 4

quidus — reprezintă compoziția amestecului lichid în echilibru cu solidul, a cărui compoziție este dată de curba inferioară — solidus. Deasupra curbei liquidus se află faza lichidă iar sub curba solidus faza solidă. Un amestec de compoziția 1, dacă este răcit, la un moment dat atinge curba liquidus în punctul 1 cînd vor apare primele cristale. Compoziția acestora va fi dată de punctul s. Sisteme care formează soluții solide sînt: naftalină — β-naftol, $PbCl_2$—$PbBr_2$, AgCl, Fe—Ni, Bi—Sb etc. Ecuațiile termodinamice ale curbelor liquidus și solidus sînt exprimate prin sistemul (10) — (11) (cazul ideal). Pentru sisteme reale, sistemul de ecuații devine:

$$\ln \frac{\gamma_1^L \cdot X_1^L}{\gamma_1^S \cdot X_1^S} = \frac{\Delta^t H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_1^{0t}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{\gamma_2^L \cdot X_2^L}{\gamma_2^S \cdot X_2^S} = \frac{\Delta^t H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_2^{0t}} - \frac{1}{T} \right) \qquad (16)$$

Dacă se dispune de modele adecvate pentru γ_i^L și γ_i^S, ecuațiile (16) pot servi pentru calculul diagramelor de echilibru pentru sistemele care formează soluții solide. Metoda cristalizării fracționate, care urmărește obținerea componentelor *A* și *B* în stare aproape pură, este o ilustrare a comportării acestui tip de sisteme, comportare prezentată în fig. 4. O situație des întîlnită este cînd cei doi componenți A și B sînt totali miscibili în fază lichidă, dar în stare solidă prezintă miscibilitate parțială. Diagramele de echilibru corespunzătoare vor conține suplimentar curbe de miscibilitate parțială în fază solidă. Ele sînt o combinare a diagramelor de echilibru cu punct eutectic și cu soluții solide discutate anterior (pentru detalii vezi bibliografia). Un ultim caz discutat va fi cel în care în faza solidă au loc transformări (formare de eutectoid). Diagrama de echilibru a unui astfel de sistem este prezentată în fig. 5. Curbele de deasupra reprezintă echilibrul

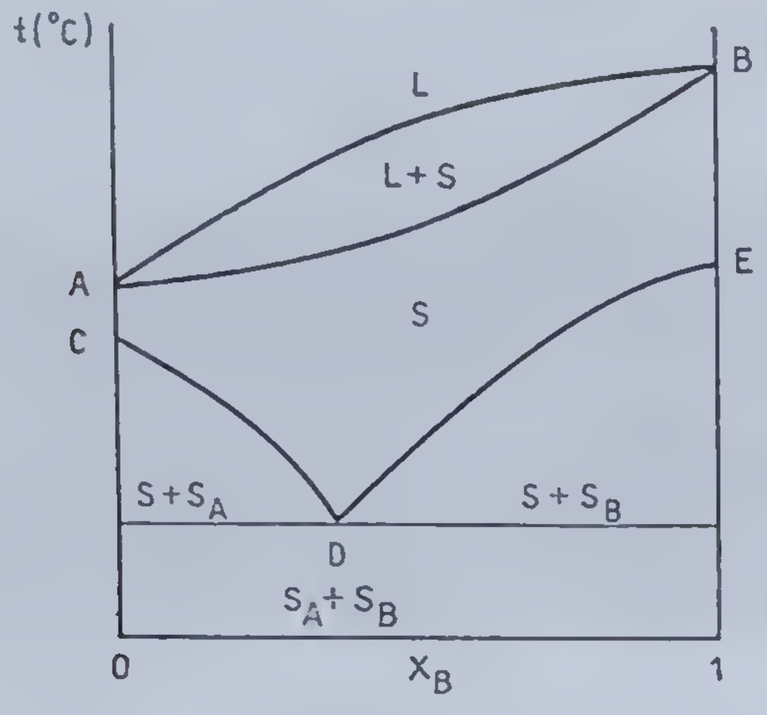


Fig. 5

dintre un amestec lichid și amestecul solid. Răcind soluția solidă *S* în continuare se separă componentele *A* și *B* de-a lungul curbelor *CD*, respectiv *ED*. În punctul *D* soluția solidă *S* este în echilibru cu solidele *A* și *B*. Sistemul este invariant și *D* are proprietățile unui eutectic în care însă amestecul lichid este înlocuit prin soluția solidă. Punctul *D* se numește eutectoid.

Bibl.: Sternberg S. Landauer, Ortansa, Mateescu C., Geană, D., Vișan, T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

ECHILIBRU TERMODINAMIC, stare stabilă din care un sistem termodinamic nu evoluează în mod spontan sau în care variabilele de stare sînt constante în timp. Astfel formulată, definiția este valabilă pentru sisteme închise, care nu schimbă masă cu mediul exterior. Criteriile matematice de echilibru și de evoluție ale sistemelor au fost stabilite de Gibbs (1875). Utilizînd principalele funcții termodinamice, ele au următoarele expresii:

$$ds_{u,v=ct} \geqslant 0 \quad \text{cu} \quad d^2s_{u,v} < 0$$

$$du_{s,v=ct} \leqslant 0 \quad \text{cu} \quad d^2u_{s,v} > 0$$

$$dh_{s,P=ct} \leqslant 0 \quad \text{cu} \quad d^2h_{s,P} > 0$$

$$df_{T,v=ct} \leqslant 0 \quad \text{cu} \quad d^2f_{T,v} > 0$$

$$dg_{T,P=ct} \leqslant 0 \quad \text{cu} \quad d^2g_{T,P} > 0$$

Notațiile utilizate sînt: *s* — entropia, *u* — energia internă, *v* — entalpia, *f* — energia liberă, *g* — entalpia liberă, *T* — temperatura, *P* — presiunea, *v* — volumul. (Pentru detalii, v. *Echilibru între faze* și *Echilibru chimic*.)

ECHIPARTIȚIA ENERGIEI, principiu al mecanicii statistice, potrivit căruia într-un sistem constituit dintr-un număr mare de particule, valoarea medie a energiei cinetice pentru fiecare tip independent de mișcare este constantă la echilibru și egală cu $1/2\ kT$, indiferent de natura, forma sau masa particulelor. k este constanta lui Boltzman iar T — temperatura.

Principiul este riguros pentru sistemele de particule independente (cu slabe interacții): gaze ideale, solide ideale în care se aplică legile mecanicii clasice newtoniene. Pentru sisteme de particule dependente: gaze reale, lichide, solide în care fiecare particulă interacționează puternic cu vecinii săi și vibrează într-un mod complicat, se constată că, la echilibru, energia medie a unei particule este totdeauna mai mică decît kT, iar la temperaturi ridicate este aproximativ egală cu kT. Tratarea acestor sisteme implică considerații de mecanică cuantică. Pe baza principiului e.e. se pot calcula capacitățile calorice ale gazelor ideale:

— pentru gaze monoatomice, considerînd energia cinetică de translație a moleculelor cu trei grade de libertate pentru cele trei direcții x, y, z:

$$C_v = 3\frac{1}{2}R = 12{,}48\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1},$$

în care $R = kN$; C_v — capacitatea calorică molară la volum constant; R — constanta generală a gazelor.

— pentru gaze biatomice și gaze poliatomice cu molecule liniare, considerînd încă două grade de libertate pentru rotație:

$$C_v = 5\frac{1}{2}R = 20{,}80\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

— pentru gaze poliatomice cu molecule neliniare, cu trei grade de libertate de translație și 3 grade de rotație.

$$C_v = 6\frac{1}{2}R = 24{,}95\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

De asemeni se poate arăta pe baza mecanicii statistice că pentru un cristal compus din N particule, capacitatea calorică este determinată de energia de vibrație a atomilor în nodurile rețelei cristaline; aceasta are 6 grade de libertate, 3 pentru energia cinetică și 3 pentru energia potențială. Atunci:

$$C_v = 3R = 24{,}95\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

regăsind legea Doulong-Petit privitoare la capacitățile calorice ale fazelor condensate (elemente, temperatura camerei). Față de aceasta apar abateri însemnate la temperaturi scăzute și pentru unele substanțe și la temperaturi ridicate. Explicația acestei comportări și un calcul exact al capacităților calorice la orice temperatură se poate realiza după cum s-a arătat pe baza mecanicii statistice cuantice.

ECHIVALENT CHIMIC, cantitatea, în grame, dintr-un element, care se combină cu 1 g hidrogen sau cu 8 g oxigen. Noțiunea de e.c. derivă din legile proporțiilor chimice (Proust, Dalton), care statuează existența unor raporturi de masă simple între elemente în combinațiile lor chimice. Aceste

raporturi reprezintă e.c., adică mase relative ale atomilor care se combină, raportate la masa atomului de hidrogen, cel mai uşor dintre atomi. E.c. sînt folosiţi în mod curent în chimia analitică şi sînt determinaţi prin analiză chimică cantitativă. În apă, raportul dintre masa hidrogenului combinat cu oxigenul este de 1/8, adică 1g de hidrogen se combină cu 8 g de oxigen pentru a forma 9 g de apă (cifre rotunjite). În peroxidul de hidrogen raportul dintre masele de hidrogen şi oxigen este de 1/16. Cînd un element formează mai mulţi compuşi cu hidrogenul sau cu oxigenul, sau cu un alt element, masa sa atomică este egală cu unul din echivalenţii săi sau cu un multiplu al acestuia. Valorile exacte ale e.c. se stabilesc din valorile maselor atomice. Cantitatea în grame egală numeric cu e.c. se denumeşte *echivalent-gram* sau *val*. Echivalentul gram al unei substanţe se calculează ţinînd seama de tipul de reacţie şi reacţia însăşi la care participă. Astfel de exemplu, pentru o reacţie de neutralizare, echivalentul-gram al unei combinaţii date este egal cu masa sa moleculară împărţită la numărul de ioni H^+ sau HO^- care reacţionează din fiecare moleculă a sa. Pentru o reacţie de oxido-reducere, echivalentul-gram al unei combinaţii date este egal cu masa sa moleculară împărţită la numărul de electroni puşi în joc (cedaţi sau acceptaţi) de fiecare moleculă a sa. Asemănător, în reacţiile de complexare şi de precipitare, echivalentul-gram se calculează împărţind masa moleculară a combinaţiei respective la numărul de sarcini ionice care participă la formarea complexului sau a precipitatului. Rezultă că numărul de echivalenţi-gram dintr-o substanţă este invariabil egal cu numărul de echivalenţi gram dintr-o altă substanţă cu care reacţionează sau din care se formează. Astfel, pentru reacţia :

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2,$$

un echivalent-gram de Na_2CO_3 corespunde la un echivalent-gram de HCl cu care reacţionează şi la cîte un echivalent-gram din NaCl, H_2O şi CO_2 care se obţine.

Bibl. : Nenitescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974 ; Popa, Gr., Paralescu, I., *Chimie analitică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977 ; Musakin, A., Khrapkovsky, A., Shaikind, S., Efros, S., *Problems in Quantitative Analysis*, Mir Publishers, Moscow, 1975.

ECHIVALENT ELECTROCHIMIC, masă de substanţă (elementară sau compusă) care se depune într-o celulă de electroliză traversată de cantitatea de electricitate de 1 coulomb (C). Tabelul 1 conţine e.c. ai unor elemente şi ai unor electroliţi.

Tabelul 1

Echivalenţi electrochimici ai unor elemente şi ai unor electroliţi

Element/electrolit	z	E_e(mg/C)
1	2	3
Ag	1	1,1179
Au	3	0,6811
Cd	2	0,58244
Ce	3	0,48404
Cl	1	0,36743
Co	2	0,3053
Cr	6	0,08983
	3	0,17996
Cu	2	0,3293
Fe	3	0,1929
	2	0,2893
F	1	0,1968
Hg	2	1,0394
	1	2,0788
I	1	1,3152
Mn	4	0,1423
	2	0,2846
Na	1	0,23831
Ni	2	0,3040
O	2	0,082902
Pb	4	0,53681
	2	1,0736
Pt	4	0,50578
Sn	4	0,30751
	2	0,61503
Zn	2	0,3387
$AgNO_3$	1	1,76
KCl	1	0,97
HCl	1	0,38
$Pb(NO_3)_2$	2	1,72
$CuCl_2$	2	6,9

ECHIVALENT GRAM v. ECHIVALENT CHIMIC

ECHIVALENT MOLAR v. ECHIVALENT CHIMIC

ECHIVALENŢA DINTRE MASĂ ŞI ENERGIE, relaţie matematică formulată de Einstein care leagă variaţia de masă cu energia. După elaborarea teoriei relativităţii restrînse, în cadrul căreia se puseseră bazele unei noi cinematici, Einstein a formulat şi o dinamică relativistă. Pentru aceasta se cerea definirea legăturilor dintre masă, forţă şi energie. Einstein arată e. dintre m. şi e., ambele variind cu viteza, pornind de la o masă m_0 şi o energie E_0, de repaus. Energia cinetică E_c a unei particule reprezintă diferenţa

$$E_c = mc^3 - m_0c^2, \qquad (1)$$

dintre energia totală (mc^2) şi energia internă (m_0c^2) pe care o posedă particula în repaus. Pe de altă parte, în cazul unui sistem stabil de particule (de exemplu, nucleu atomic), masa proprie corespunzătoare, M_0, este mai mică decît suma maselor particulelor componente, dacă sistemul este stabil. Diferenţa :

$$\Delta m = \Sigma m_0 - M_0 (= E/c^2) > 0 \qquad (2)$$

reprezintă defectul de masă. În concluzie, pentru a descompune sistemul în particulele constitutive, trebuie să i se furnizeze energie. Dacă, dimpotrivă, sistemul este instabil, masa proprie, M_0, a sistemului depăşeşte Σm_0 şi, de astă dată, $\Delta m < 0$; descompunerea sistemului (nucleului) în particule constitutive va fi însoţită de degajarea unei energii nucleare E/c^2, echivalentă cu defectul de masă Δm. Aceste concluzii au fost verificate la fisiunea nucleului de uraniu şi stau la baza conversiei electrice din centralele nuclear electrice şi, din păcate, din armele nucleare. O altă concluzie ce se degajă din ecuaţiile de mai sus este şi aceea referitoare la conservarea energiei şi a masei şi anume : energia şi masa se conservă într-un raport constant, egal cu c^2.

ECREMARE, fenomen de transformare a unei emulsii, constînd din separarea ei în două straturi, dintre care unul mai bogat în fază dispersată. E. nu reprezintă o separare a fazelor componente ale emulsiei, ci o separare a ei în „două emulsii" (P. Becher), dintre care una mai concentrată denumită „cremă" ; termenul derivă de la crema laptelui neomogenizat. Căile prin care se produce e. pot fi : ridicarea la

suprafață a fazei celei mai concentrate (ca în cazul smîntînei din lapte) sau sedimentarea (ca în cazul emulsiei de țiței). Fenomenul de e. este supus legii lui Stokes care exprimă viteza de sedimentare v a unei particule sferice într-un mediu viscos:

$$v = \frac{2\,r^2(d_1 - d_2)\,g}{9\eta} \qquad (1)$$

în care: g este accelerația gravitațională, r și d_1 — raza și respectiv densitatea particulei, d_2 — densitatea mediului și η — viscozitatea mediului. Semnul lui v și deci direcția în care se va mișca particula depinde de valorile relative ale densităților fazelor și de mărimea particulelor. E. va fi cu atît mai spontană cu cît diferența dintre densitățile celor două faze va fi mai mare. Dacă faza dispersată este mai densă decît cea continuă (cazul emulsiei A/U) viteza de sedimentare este pozitivă, picăturile se lasă în jos, e. este descendentă. Invers, cînd faza dispersată are o densitate mai mică decît faza continuă (U/A), viteza de sedimentare este negativă, e. este ascendentă, respectiv picăturile se vor acumula la suprafață. Stabilitatea emulsiei este favorizată de o serie de factori care împiedică e.: un diametru mic al picăturilor astfel încît să fie animate de mișcarea browniană; cînd diametrul este mai mic de 5 μ, picăturile supuse mișcării browniene nu ecremează; o diferență mică între densitățile celor două faze. Cînd $d_1 < d_2$, se produce e. iar cînd $d_1 > d_2$, are loc sedimentarea. De asemenea viscozitatea mare a fazei continue împiedică e. Relația lui Stokes nu se aplică decît la sistemele diluate, descrie viteza de e. a unei singure picături. Trebuie să se ia în considerare un sistem de n_i picături de rază r_i, fiecare picătură avînd o masă egală cu $4/3\ r_i^3 d_i$. Volumul total al fazei disperse va fi:

$$v = \sum_i 4/3\,\pi\, r_i^3\, n_i \qquad (2)$$

și ținînd seama de distribuția de raze a picăturilor, viteza de e. va fi dată de ecuația:

$$v = \sum_i \frac{8\pi}{27\eta\, v}\, g\, n_i\, r_i^5\, (d_1 - d_2) \qquad (3)$$

Pentru o emulsie cu picături uniforme, ecuația (3) se reduce de fapt la ecuația (1). Un alt factor care intervine este concentrația fazei interne. Particulele mai mari, cu tendință de e., se ciocnesc cu cele mici, astfel încît vitezele sînt parțial micșorate, parțial mărite. Dacă concentrația fazei interne este atît de mare încît particulele se ating, practic mișcarea acestora nu mai este posibilă din considerente geometrice. Fenomenul de e. apare la o concentrație de 74% fază internă presupunînd picăturile izodiametrice.

Aspectele practice ale e. Deși e. reprezintă în general un fenomen nedorit, există industrii, ca de exemplu a laptelui sau a cauciucului natural, la care se produce intenționat (smîntînirea laptelui, separarea cauciucului din latex). Procesul este accelerat fie prin întrebuințarea separatoarelor centrifugale de mare turație, fie prin folosirea agenților de e. sau de coagulare. Electroliții sînt agenți de e. convenabili și eficacitatea lor variază cu sarcina cationului, ceea ce indică că sînt implicate efectele stratului dublu. Reducerea e. se poate realiza pe mai multe căi: o mai bună alegere a emulgatorului; o creștere a viscozității fazei continue prin adăugarea în concentrații potrivite a unui agent de îngroșare (metilceluloză, carboximetilceluloză, alginați); creșterea temperaturii cu efect de micșorare a dimensiunii picăturilor prin omogenizare; adaos de solvent sau alte substanțe la faza dispersată, în scopul de a egaliza gravitațiile specifice ale celor două faze. Procesul poate fi evidențiat prin adăugarea unei mici cantități de colorant solubil în faza continuă și centrifugarea amestecului; repartizată între cele două straturi, culoarea va face e. vizibilă.

Bibl.: Davies, J. T., *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **12**, 339 (1961); Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B., Isemura, T., *Colloidal surfactants*, Academic Press, 1963; Becher, P., *Emulsions. Theory and practice*, 2-nd ed., Reinhold Publ. Corp., New York, 1965; Beresnev, V. N. și colab., *Zhur. Priklad. Khim.*, **38**, 2665; **39**, 1117 (1966).

ECUAȚIE CHIMICĂ, reprezentare simbolică a reacțiilor chimice, care exprimă aspectele calitative și cantitative ale transformărilor chimice cu ajutorul simbolurilor și formulelor. E.c. exprimă cîteva fapte și anume: a) într-o transformare chimică masa totală a substanțelor care reacționează (reactanți) este egală cu masa totală a produșilor („legea conservării masei"); b) numărul atomilor care participă la reacție este neschimbat („legea conservării numărului de atomi"); c) în reacțiile ionice numărul sarcinilor electrice în produșii de reacție este identic cu cel al sarcinilor electrice din reactanți („legea conservării sarcinilor electrice"). De exemplu, afirmația că „zincul reacționează cu sulful și formează sulfura de zinc" se transcrie într-o e.c. astfel:

$$Zn + S = ZnS$$

E.c. are un aspect calitativ, indicînd natura substanțelor consumate și formate în reacție dar și un aspect cantitativ, pentru că simbolurile Zn și S reprezintă, respectiv cîte un atom gram (mol) de zinc și sulf, consumate pentru a produce un mol de sulfură de zinc. Cînd se scrie o e. c. se scriu întîi formulele reactanților și produșilor iar apoi se scriu coeficienții (cifre în fața formulelor) care indică numărul de moli din fiecare participant la reacție. Coeficienții sînt cele mai mici numere alese astfel încît numărul atomilor de același fel din membrul stîng al reacției să fie egal cu cel al atomilor de același fel din membrul drept al reacției, respectîndu-se astfel legea conservării numărului de atomi. Astfel, afirmația că „trioxidul feric reacționează cu monoxidul de carbon formînd fier metalic și dioxid de carbon" se scrie în prima aproximație:

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

iar apoi se calculează coeficienții, pentru respectarea legii conservării numărului de atomi:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_3$$

Din punct de vedere cantitativ, această e.c. poate fi citită fie în număr de molecule (o „moleculă" de Fe_2O_3 reacționează cu trei molecule CO... etc.) sau, mai corect, în moli („un mol de Fe_2O_3 reacționează cu trei moli de CO..."). Între reactanți și produșii de reacție se poate pune săgeată (care indică sensul reacției) sau semnul egal =, indicînd stabilirea corectă a tuturor coeficienților. Reacțiile reversibile (parțiale) se indică folosind săgeată dublă care arată că este vorba de un *echilibru chimic* (v. *Echilibru chimic*). Cunoscîndu-se masele moleculare ale reactanților și produșilor de reacție sînt ușor de exprimat în grame cantitățile substanțelor participante la reacția descrisă prin e.c. E.c. nu conține toate informațiile despre o reacție chimică, fiindcă nu dă nici un fel de date despre schimburile de energie ce au loc în proces, despre condițiile în care are loc reacția (uneori temperatura, presiunea, catalizatorul se indică pe săgeata care arată sensul reacției), despre viteza de reacție, și de asemenea nu dă răspuns dacă reacția decurge spontan la ames-

tecarea reactanților sau trebuie inițiată (printr-o excitare termică, fotochimică sau pe altă cale) sau dacă reacția este completă. Calculul relațiilor cantitative într-o reacție chimică se numește *stoechiometrie* și este o operație simplă dacă se cunoaște e.c. corectă care descrie reacția. De aceea e.c. cu toți coeficienții stabiliți corect se mai numește *ecuație stoechiometrică*. Calculele stoechiometrice care folosesc aceste ecuații se utilizează pentru stabilirea cantităților de substanțe ce rezultă dintr-o anumită cantitate de reactanți sau cantitățile de reactanți necesare pentru a obține o anumită cantitate dintr-unul sau mai mulți produși de reacție.

ECUAȚIE DE STARE, relație între parametrii presiune, volum, temperatură și compoziție, în cazul unui sistem omogen la echilibru ce poate fi scrisă sub forma:

$$f(P, V, T) = 0 \qquad (1)$$

În afara redării comportării PVT a fluidelor pure, e. de s. sînt utilizate în calculul echilibrelor între fazele fluide (v. *Echilibru lichid — vapori*) pentru substanțe pure sau amestecuri multicomponente. Deoarece nu există și nu pot exista date experimentale pentru toate fluidele și amestecurile de fluide utilizate în practică, e. de s. reprezintă un instrument de mare importanță pentru evaluarea prin calcul a proprietăților termodinamice a fluidelor pure sau în amestecuri. Cea mai simplă și mai cunoscută e. de s. este pentru gazele perfecte. Scrisă pentru un mol de gaz ea are forma:

$$PV = RT \qquad (2)$$

Dat fiind domeniul foarte restrins de utilizare a ecuației (2), încercările au fost îndreptate către obținerea unor e. de s. cu caracter general, aplicabile tuturor fluidelor pe intervale largi de temperatură și presiune. La momentul actual, numărul e. de s. întîlnite în literatură este foarte mare (de ordinul miilor); din ele au fost selectate și prezentate numai cîteva care, datorită calităților lor au căpătat o largă răspîndire și sînt folosite în mod curent în calcule. Din punct de vedere istoric, prima e. de. s. pentru fluide, care s-a bucurat de o largă apreciere, a fost ecuația van der Waals (1873). Ea este fundamentată pe considerente de termodinamică statistică și are următoarea formă:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT \qquad (3)$$

sau, dacă se explicitează presiunea:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \qquad (4)$$

Constantele a și b, numite constante van der Waals, au o semnificație fizică în cadrul teoriei cinetico-moleculare a gazelor: a/V^2 reprezintă presiunea internă datorată forțelor intermoleculare de atracție din gazele reale iar b — denumită covolum — este de 4 ori volumul real ocupat de moleculele gazului. Ele depind de natura gazului. La presiuni mici și valori mari ale volumului, ecuația van der Waals se reduce la ecuația gazelor perfecte, deoarece a/V^2 și b sînt neglijabili. Cu ajutorul ecuației van der Waals pot fi calculate izotermele din diagrama $P-V$ pentru fluide pure și rezultatele comparate cu cele obținute experimental (v. *Echilibru lichid — vapori*, diagrama $P-V$). Se observă extinderea calculului și în domeniul lichidului cu aceleași constante a și b. Se remarcă forma particulară a izotermelor calculate care se datorește faptului că ecuația (4) este cubică în volum. În zona bifazică (a echilibrului lichid — vapori) o izobară intersectează o izotermă în trei puncte corespunzătoare celor trei rădăcini în volum ale ecuației (4). Cea mai mică rădăcină este atribuită volumului molar al lichidului iar cea mai mare volumului molar al vaporilor, cea de a treia fiind lipsită de sens fizic. În punctul critic cele trei rădăcini sînt confundate, izoterma critică prezentînd un punct de inflexiune cu tangentă orizontală. Din punct de vedere matematic, condițiile de punct critic pot fi scrise:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0\,; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \qquad (5)$$

unde T_c reprezintă temperatura critică. Aplicînd condițiile (5) ecuației (4) se obțin valorile constantelor a și b exprimate prin parametrii critici (determinabili experimental):

$$a = 3\,P_c V_c^2\,; \quad b = V_c/3 \qquad (6)$$

Utilizînd parametrii de stare reduși (T_r, P_r, V_r) definiți:

$$T_r = \frac{T}{T_c}\,; \quad P_r = \frac{P}{P_c}\,; \quad V_r = \frac{V}{V_c} \qquad (7)$$

se poate obține e. de s. redusă care are forma:

$$(P_r + 3/V_r^2)\,(3V_r - 1) = 8\,T_r \qquad (8)$$

În ecuația (8) nu mai figurează nici o constantă dependentă de natura fluidului. Cunoașterea parametrilor critici și a doi parametri de stare (exemplu T și P) face posibilă determinarea celui de-al treilea (V) pentru orice fluid, pe baza ecuației (8). Rezultatele calculelor efectuate cu ecuația van der Waals se îndepărtează mult de valorile experimentale pentru foarte multe fluide, îndeosebi o dată cu creșterea presiunii. Din aceste motive ea nu mai este folosită astăzi în calcule de performanță dar continuă să reprezinte un valoros punct de plecare pentru noi ecuații. Într-adevăr, din 1873, cînd van der Waals a prezentat ecuația sa de stare, au fost făcute numeroase încercări de a reprezenta comportarea fluidelor prin ecuații presiune — volum — temperatură menținînd eventual semnificația fizică și simplitatea modelului inițial. Examinarea căilor urmate de evoluția din acest domeniu arată că perfecționările se bazează pe adaptarea unor termeni suplimentari, modificarea formei unor termeni sau înlocuirea unor constante prin funcții de obicei de temperatură. Condiția este ca modificarea respectivă să conducă la o mai bună concordanță dintre datele experimentale și valorile calculate și aceasta într-un domeniu cît mai larg al variabilelor de stare. Deși în multe cazuri modificările respective se bazează pe considerații teoretice, în general nu baza teoretică a modificărilor primează ci îmbunătățirea performanțelor de corelare care conduce apoi la interpretări teoretice și aceasta la ipoteze utile pentru noi perfecționări.

Ecuația virial

Este printre puținele e. de s. fundamentate teoretic și are următoarea formă:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots \qquad (9)$$

unde B, C, ... reprezintă coeficienții virial de ordinul 2, 3 ș.a.m.d. și sînt funcții de temperatură pentru substanțele

pure și funcții de temperatură și compoziție pentru amestecuri. Se observă că ecuația (9) este o dezvoltare în serie de puteri a factorului de compresibilitate $Z=PV/RT$. Coeficienții virial pot fi calculați din considerente statistice; au fost efectuate calcule pentru al doilea și al treilea coeficient virial. Coeficienții de ordin superior se determină experimental din date PVT. Ecuația virial poate fi scrisă și ca o dezvoltare în funcție de puterile presiunii:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{RT} P + \frac{(C - B^2)}{RT^2} P^2 + \dots \qquad (10)$$

Pentru calculul coeficientului de fugacitate al unei substanțe pure (φ) se utilizează expresia:

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z + Z - 1 \qquad (11)$$

iar pentru coeficientul de fugacitate al unui component în amestec (φ_i):

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \qquad (12)$$

Aplicarea relațiilor (11) și (12) pentru ecuația virial conduce la:

$$\ln \varphi = - \ln Z + \frac{2B}{V} + \frac{3C}{V^2} + \dots \qquad (13)$$

pentru substanțe pure și:

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{V} \cdot \sum_{j=1}^{N} y_j B_{ij} + \dots - \ln Z \qquad (14)$$

pentru componentul i din amestec (y reprezintă fracția molară iar N — numărul de componenți). Ecuația virial este utilizată în calcule în general la presiuni joase ($P < 10$ atm); o dată cu creșterea presiunii se înrăutățește concordanța cu valorile experimentale.

Ecuația Benedict — Webb — Rubin (BWR, 1950)

O ecuație complexă a fost propusă de M. Benedict, G. B. Webb și L. C. Rubin pentru calculul proprietăților fluidelor într-un interval larg de temperaturi și presiuni. Această ecuație conține în forma ei originală 8 parametri, care au fost determinați pentru numeroase substanțe pure prin corelarea datelor experimentale $P-V-T$ de la presiunea atmosferică pînă în domeniul critic. În forma în care ecuația exprimă presiunea în funcție de densitate, aceasta se scrie:

$$P = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a \cdot \alpha\rho^6 + \frac{c \cdot \rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \cdot e^{-\gamma\rho^2}, \qquad (15)$$

Această ecuație se folosește cu rezultate mai bune în special în domeniul presiunilor ridicate. Presiunile de vapori calculate mai ales la temperaturi mai joase decît punctele normale de fierbere sînt de cele mai multe ori prea mici. Pentru calcularea proprietăților amestecurilor de fluide cu ajutorul ecuației BWR se folosesc următoarele reguli de amestecare (de compunere a parametrilor amestecului din parametrii componenților puri):

$$B_0 = \Sigma X_i B_{oi}\,;\; A_0 = (\Sigma X_i \cdot A_{oi}^{1/2})^2\,;\; C_0 = (\Sigma X_i \cdot C_{oi}^{1/2})^3 \qquad (16)$$

$$b = (\Sigma X_i b_i^{1/3})^3\,;\; a = (\Sigma X_i \cdot a_i^{1/3})^3\,;\; c = (\Sigma X_i \cdot c_i^{1/3})^3$$

$$\alpha = (\Sigma X_i \cdot \alpha_i^{1/3})^3\,;\; \gamma = (\Sigma X_i \cdot \gamma_i^{1/2})^3$$

Au fost propuse multe îmbunătățiri la ecuația BWR originală, fie prin introducerea de termeni suplimentari (mărind numărul parametrilor la 11), fie prin înlocuirea parametrilor critici cu noi parametri reducători, considerîndu-se că dificultățile de aplicare a ecuației în apropierea punctului critic se datoresc în mare parte erorilor de determinare a parametrilor critici. Au rezultat ecuații de stare complicate care în mică măsură au fost reluate și utilizate de mai mulți cercetători, datorită faptului că mărirea numărului de constante și complicarea formei analitice nu poate duce în sine la performanțe calitativ superioare față de ecuația originală.

Ecuația Redlich—Kwong (RK, 1949)

În forma ei originală, ecuația Redlich — Kwong se scrie:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \qquad (17)$$

cu $a(T) = a \cdot T^{-0,5}$. La fel ca și ecuația van der Waals, prezentată anterior, este cubică în volum, parametrul a fiind considerat o funcție de temperatură de forma arătată. Trecînd la parametri de stare reduși se obține forma redusă a ecuației RK:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \cdot \alpha(T_r)}{Z_c V_r (Z_c V_r + \Omega_b)} \qquad (18)$$

cu

$$\Omega_a = \frac{a \cdot P_c}{R^2 T_c^2 \cdot \alpha\,(T_r)}\;;\quad \Omega_b = \frac{b P_c}{R T_c}\;;\quad \alpha(T_r) = T_r^{-0,5} \qquad (19)$$

Din condițiile de punct critic rezultă:

$$\Omega_a = 0{,}42748\,,\quad \Omega_b = 0{,}08664 \qquad (20)$$

Aplicînd relațiile (11) și (12) se pot obține și pentru ecuația RK expresiile coeficientului de fugacitate pentru substanțe pure și coeficientului de fugacitate al unui component în amestec.

Ecuația Redlich — Kwong — Soave (RKS, 1972)

G. Soave consideră că inexactitățile în calculul presiunilor de vapori cu ecuația RK se datoresc lipsei de precizie a funcției de temperatură inclusă în ecuație. El propune pentru funcția de temperatură $\alpha(T_r)$ următoarea expresie:

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \qquad (21)$$

unde parametrul m este exprimat în funcție de factorul acentric ω:

$$m = 0{,}480 + 1{,}574\,\omega - 0{,}176\,\omega^2 \tag{22}$$

Factorul acentric se definește:

$$\omega = -\log\left(\frac{P^s}{P_c}\right)_{T_r=0{,}7} - 1 \tag{23}$$

cu P^s — presiunea de saturație a substanței pure respective la $T_r = 0{,}7$. Există și alte modificări propuse pentru ecuația RK, cea mai cunoscută și folosită în calcule rămînînd însă modificarea lui Soave, adică ecuația RKS.

Ecuația Peng—Robinson (PR, 1976)

În 1976, Peng și Robinson propun o e. de s. care va fi utilizată destul de mult în calcule alături de RKS.

Ecuația are următoarea formă:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \tag{24}$$

cu $a(T) = a \cdot \alpha(T_r)$, unde $\alpha(T_r)$ se calculează cu expresia:

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - \sqrt{T_r})]^2 \tag{25}$$

iar K este o funcție de factorul acentric ω:

$$K = 0{,}3746 + 1{,}5423\omega - 0{,}2699\ \omega^2 \tag{26}$$

O modificare recentă (1986) efectuată de Stryjek și Vera introduce:

$$K = K_0 + K_1(1 + \sqrt{T_r}) \cdot (0{,}7 - T_r) \tag{27}$$

Cu:

$$K_0 = 0{,}3789 + 1{,}4897\omega - 0{,}1713\omega^2 + 0{,}0196\ \omega^3 \tag{28}$$

iar K_1 — un parametru ajustabil.

Se poate afirma că, în general, ecuația PR conduce la rezultate superioare celor obținute cu RKS. Alte trei e. de s. de dată recentă sînt:

Ecuația Schmidt—Wenzel (1980):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \tag{29}$$

Ecuația Usdin—Mc Aulliffe (1976):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+d_u)} \tag{30}$$

Ecuația Martin (1979):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+d_M)^2} \tag{31}$$

În încheiere se prezintă una din ultimele ecuații apărute în literatură și anume:

Ecuația cubică generală de stare
(D. Geană, 1986)

Forma generală a ecuației pentru un fluid pur este:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 + c} \tag{32}$$

cu $a(T) = T^{-m}$. Utilizînd parametrii de stare reduși și impunînd ca ecuația să satisfacă următoarele condiții:

$$P_r = 1\,;\ V_r = 1\,;\ T_r = 1 \tag{33 a}$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r} = 0\,;\quad V_r = 1\,;\quad T_r = 1 \tag{33 b}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P_r}{\partial V_r^2}\right)_{T_r} = 0\,;\quad V_r = 1\,;\quad T_r = 1 \tag{33 c}$$

$$\alpha_c = \left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r}\,;\quad V_r = 1\,;\quad T_r = 1 \tag{33 d}$$

se obține forma redusă a ecuației cubice generale:

$$P_r = \frac{T_r}{U+B} - \frac{A/T_r^m}{(U+D)^2 + C} \tag{34}$$

Expresiile (33a — c) reprezintă condițiile de punct critic la care se adaugă expresia lui α_c, care constituie criteriul lui Riedel (33 d). În ecuația (34), constantele A, B, C, D și funcția U au următoarea formă dedusă din rezolvarea analitică a sistemului (33 a—d):

$$A = \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^2}\,;\quad B = \frac{1+m}{\alpha_c + m}$$

$$C = \frac{(\alpha_c - 1)^2(3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3}\,;\quad D = \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)} \tag{35}$$

$$U = Z_c \cdot (V_r - 1)$$

Se observă că noile constante A, B, C, D depind numai de α_c și m, parametrii critici considerîndu-se cunoscuți. Utilizînd pentru α_c o expresie de tipul:

$$\alpha_c = 0{,}007[1 + T_f(T_c - T_f)^{-1} \cdot \ln P_c] \tag{36}$$

unde T_f este temperatura normală de fierbere, ele rămîn funcție numai de parametrul m, denumit parametru de contracție a izotermelor. Valoarea lui m se stabilește direct sau rezultă din regresie pe date experimentale. Toate ecuațiile cubice de stare din literatură sînt cazuri particulare ale ecuației (32) sau (34), aceasta fiind deci o formă cubică generală. Legăturile dintre parametrii a, b, c, d ai ecuației

cubice generale (32) și parametrii ecuațiilor cubice de stare prezentate anterior sînt date în tabelul următor:

Tabelul 1

Ecuația	Parametrii ecuației cubice generale de stare			
	a	*b*	*c*	*d*
van der Waals	*a*	*b*	0	0
Redlich-Kwong	*a*	*b*	$-(b/2)^2$	$-(b/2)$
Peng-Robinson	*a*	*b*	$-2b^2$	$-b$
Schmidt-Wenzel	*a*	*b*	$(w-u^2/4)\cdot b^2$	$-ub/2$
Usdin-Mc Auliffe	*a*	*b*	$-(d_u/2)^2$	$-d_u/2$
Martin	*a*	*b*	0	$-d_M$

Rezultatele calculelor efectuate cu ecuația cubică generală de stare pentru o serie de fluide pure (calcule de echilibru și *PVT*) indică valori mai apropiate de cele experimentale pentru parametrii de stare decît alte ecuații din literatură. Ecuația cubică generală de stare reproduce bine domeniul lichidului pe de o parte și domeniul critic pe de altă parte, ceea ce nici o ecuație cubică nu reușește. Ecuația (32) poate fi utilizată și în calculul amestecurilor de fluide folosind de exemplu reguli de amestecare liniare pentru parametrii *b* și *d* și pătratice pentru *a* și *c*. Utilitatea generalizării prezentate constă în posibilitatea de a stabili noi corelații între diversele ecuații cubice de stare din literatură precum și avantajele unuia în raport cu celelalte. Forma generală a ecuației (32) este de asemenea foarte utilă în programele de aplicații pentru calculator cînd se efectuează calcule cu diverse **e. de s.** cubice. În aceste situații nu este necesară decît scrierea unui singur program de calcul care selectează în funcție de dorința utilizatorului coeficienții pentru **e. de s.** cu care se efectuează calculul.

Bibl.: Gothard, F., *Echilibre lichid — vapori*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1975; Peng, D. și Robinson D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 1976; Usdin, E. și Mc Auliffe, *J. C. Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1976; Martin, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 1979; Schmidt, G. și Wenzel, H., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1980; Geană, D., *Rev. Chim.*, București, **37**, nr. 5. 1986 și **37**, nr. 11, 1986.

ECUAȚIE DE VITEZĂ, relație care leagă viteza de reacție (variația concentrației unuia din reactanți sau a unui produs de reacție în unitatea de timp) de concentrațiile reactanților. Pentru un proces chimic oarecare (1):

$$aA + bB + cC + \ldots \rightarrow \text{Produși} \qquad (1)$$

E.de v. poate avea forma generală (2):

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}\ldots. \qquad (2)$$

în care v este viteza ($v = d[Prod]/dt$), k—constanta de viteză, [A], [B], [C] etc. — concentrațiile reactanților A, B, C etc., iar a, b, c—coeficienții stoechiometrici avînd valori pozitive întregi. Exponenții α, β, γ etc. din **e.de v.** de regulă nu coincid cu coeficienții stoechiometrici, ei putînd avea valori pozitive sau negative, întregi sau fracționare, și chiar valoarea zero. În acest din urmă caz, viteza de reacție este independentă de natura și concentrația reactantului respectiv. Ordinul global de reacție este dat de suma $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \ldots$, iar fiecare exponent în parte ne dă ordinul parțial de reacție în raport cu reactantul corespunzător. Teoretic, viteza de reacție trebuie să depindă de activitățile a_M ale reactanților:

$$a_M = [M]\gamma_M \qquad (3)$$

în care [M] este concentrația reactantului M iar γ_M—coeficientul de activitate al acestuia. Acești coeficienți fiind necunoscuți sau greu de determinat, în practică se folosesc totuși concentrații; în acest caz, pentru ca relația (2) să fie valabilă, trebuie să se lucreze la concentrații mici (în jur de 10^{-2} mol/l sau chiar mai mici), la care se poate admite $a_M = [M]$ ($\gamma_M \cong 1$). Un proces chimic complex, de exemplu (1), nu poate decurge într-o singură etapă, ciocnirea mai multor molecule (3, 4 etc.) fiind improbabilă. Asemenea procese decurg în mai multe etape, dintre care una poate fi foarte lentă în comparație cu celelalte. Viteza de reacție a întregului proces va depinde de viteza acestei etape care se numește *etapă determinantă de viteză*. Etapa în care iau naștere produșii de reacție se numește *etapă determinantă de produși*. Etapa determinantă de viteză coincide cu etapa determinantă de produși pentru procesele concertate (procese decurgînd într-o singură etapă, în care formarea noilor legături este sincronă cu ruperea vechilor legături). Se numește *molecularitatea reacției* numărul de molecule implicate în starea de tranziție a etapei determinante de viteză. Pentru procesele concertate, molecularitatea reacției coincide cu ordinul de reacție determinat prin **e.de v.**; pentru procesele decurgînd în mai multe etape, molecularitatea poate diferi de ordinul de reacție. **E.de v.** dă informații despre etapa determinantă de viteză, precum și despre etapele rapide care o preced. Nu dă nici o informație despre etapele rapide care o urmează. Prin aceasta, determinarea **e.de v.** este de cea mai mare importanță în studiul mecanismelor de reacție.

Informațiile furnizate de e. de v.

În mediu omogen lichid, procesele cele mai frecvent întîlnite sînt procese unimoleculare și procese bimoleculare.

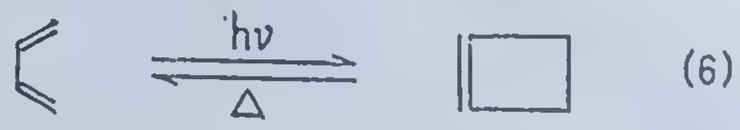
1. *Procesele unimoleculare* pot fi simbolizate prin ecuația generală (4):

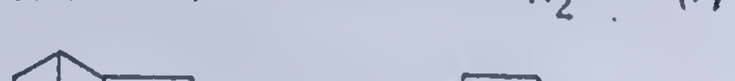
$$A \xrightarrow{k_1} \text{Produși} \qquad (4)$$

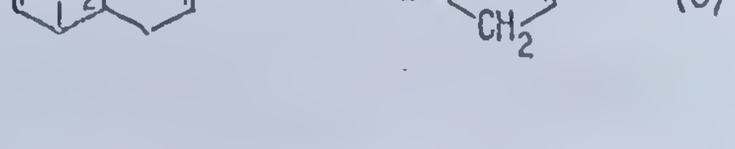
pentru care **e.de v.** are forma simplă:

$$v = k_1[A] \qquad (5)$$

în care molecularitatea coincide cu ordinul reacției. Cazul acesta simplu este întîlnit numai în puține procese, cum ar fi izomerizările concertate necatalizate (de exemplu procesul electrociclic (6)), ruperile sau fragmentările (de exemplu, ruperea homolitică (7) sau reacția *retro*-Diels-Alder (8)) etc.


(6)


(7)


(8)

De cele mai multe ori, cinetica simplă (5) corespunde unor procese mai complexe. Un caz relativ simplu este un proces catalitic în care substratul A reacționează cu catalizatorul C

formînd un intermediar reactiv de reacție I, care se transformă rapid în produsul B, regenerînd catalizatorul:

$$A + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \qquad (9)$$

$$I \xrightarrow{k_2} B + C \qquad (10)$$

Dacă intermediarul I este instabil și foarte reactiv, se poate face presupunerea că pe parcursul reacției concentrația acestuia este mică, și constantă (staționară) adică variația concentrației sale în unitatea de timp este zero. Pe de altă parte, această variație este dată de suma vitezelor în care acesta se formează, din care se scad vitezele reacțiilor prin care acesta dispare:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0 \qquad (11)$$

sau:

$$[I] = \frac{k_1[A][C]}{k_1 + k_2} \qquad (12)$$

Viteza observată fiind viteza formării produsului de reacție B:

$$v = k_2[I] = \frac{k_1 k_2[A][C]}{k_{-1} + k_2} \qquad (13)$$

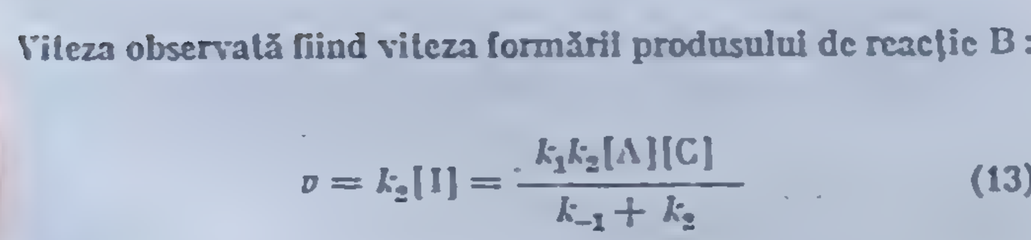
Dacă $k_2 \gg k_{-1}$

$$v = k_1[A][C] = k_{obs}[A] \qquad (14)$$

se observă o cinetică de ordinul întîi, în care însă constanta de viteză observată (k_{obs}) depinde de concentrația inițială a catalizatorului adăugat:

$$k_{obs} = k_1[C] \qquad (15)$$

Constanta k_1 din ecuația (15) se numește constantă catalitică (se notează de regulă cu k_c) și poate fi determinată cu ușurință grafic, reprezentînd valorile k_{obs} în funcție de concentrația inițială de catalizator. Exemple de astfel de reacții sînt numeroase în chimia organică, de exemplu, izomerizări *cis-trans* ale alchenelor:



(16)

enolizarea compușilor carbonilici:

$$RCO-CH_2R' + AH \rightleftharpoons RC(OH)-CH_2R' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-C(OH)=CHR' + AH \qquad (17)$$

izomerizări catalizate de acizi Lewis:

$$R_2CH-CHXR' + AlX_3 \rightleftharpoons R_2CH-\overset{+}{C}HR' \rightleftharpoons R_2\overset{+}{C}-CH_2R' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R_2CX-CH_2R' + AlX_3 \qquad (18)$$

izomerizările alilice și homoalilice:

$$R-CH(OH)-CH=CH-R' \underset{H_2O}{\overset{AH}{\rightleftharpoons}} R-\overset{+}{CH=CH=CH}-R' \underset{AH}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\underset{AH}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} R-CH=CH-CH(OH)-R' \qquad (19)$$

și multe altele. Mecanismul (9) — (10) poate prezenta și o altă cinetică decît cea redată prin ecuațiile (14) — (15). Într-adevăr, dacă în echilibrul (9), constanta de echilibru este foarte mare, rezultă că în expresia acesteia:

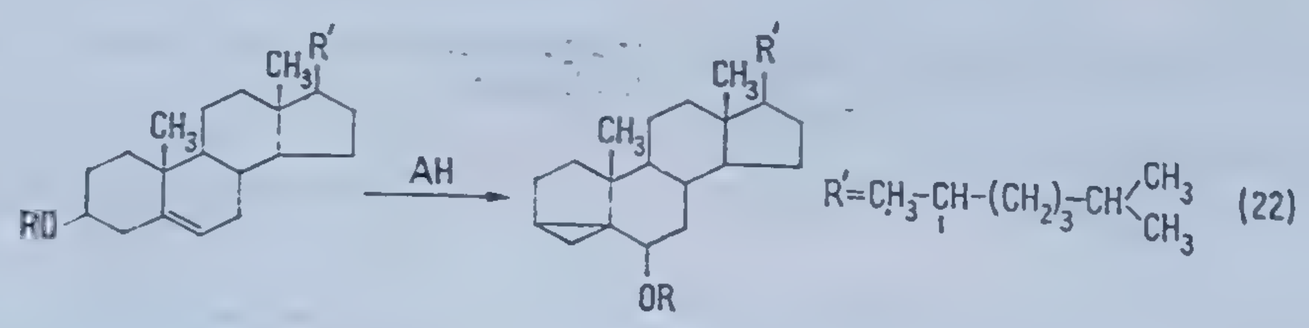
$$K = \frac{[I]}{[A][C]} =$$

$$= \frac{[I]}{[A_0 - I][C_0 - I]} \quad C_0,\ A_0 = \text{concentrații inițiale} \qquad (20)$$

numitorul trebuie să tindă spre zero. Cum de regulă $C_0 \ll A_0$, urmează că $C_0 - I = 0$, sau $I = C_0 = \text{const}$. Viteza observată va fi:

$$v = k_2[I] = k_2 C_0 = k_{obs} \qquad (21)$$

E.de v. (21) corespunde unei cinetici de ordin zero și un astfel de caz a fost studiat de Winstein și colab. (1966), în transformarea derivaților de colesteril **1** în derivați de *i*-colesteril **2**:



(22)

1

2

Foarte frecvent, procesul unimolecular lent este urmat de alte etape de molecularitate diferită și mult mai rapide. Un exemplu de astfel de procese este furnizat de substituția nucleofilă unimoleculară (*SN*1):

$$R{-}X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^- \qquad (23)$$

$$R^+ + Nu: \xrightarrow[k]{\text{rapid}} R{-}Nu \qquad (24)$$

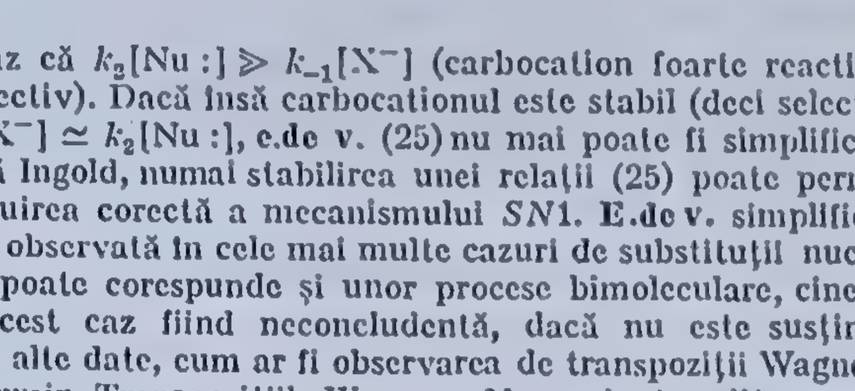
Aplicînd același raționament ca în cazul reacțiilor (9) — (10), în care intermediarul reactiv de reacție este carbocationul R^+, se obține e.de v. următoare:

$$v = \frac{k_1 k_2 [RX][Nu:]}{k_{-1}[X^-] + k_2[Nu:]} \qquad (25)$$

care devine:

$$v = k_1[RX] \qquad (26)$$

în caz că $k_2[Nu:] \gg k_{-1}[X^-]$ (carbocation foarte reactiv și neselectiv). Dacă însă carbocationul este stabil (deci selectiv), $k_{-1}[X^-] \simeq k_2[Nu:]$, e.de v. (25) nu mai poate fi simplificată. După Ingold, numai stabilirea unei relații (25) poate permite atribuirea corectă a mecanismului *SN*1. E.de v. simplificată (26), observată în cele mai multe cazuri de substituții nucleofile, poate corespunde și unor procese bimoleculare, cinetica în acest caz fiind neconcludentă, dacă nu este susținută și de alte date, cum ar fi observarea de transpoziții Wagner—Meerwein. Transpozițiile Wagner—Meerwein, înrudite cu procesele *SN*1, prezintă cinetici similare, deși se cunosc cazuri în care e.de v. stabilite diferă substanțial de cele prezentate mai sus. Un exemplu îl constituie izomerizarea clorhidratului de camfen **3** în clorură de izobornil **4**, în solvenți nepolari, fără catalizator. Ordinul global de reacție observat este 1,5. Un studiu atent al tuturor produșilor de reacție a arătat că, alături de compușii **3** și **4**, se formează în cantități mici, printr-un proces reversibil, și camfenă **5**, prin eliminare de acid clorhidric din **3**. Interpretarea dată (Bartlett) este că acidul clorhidric catalizează ionizarea clorhidratului de camfen:



3 **5** **6** **3** (27) (28)

Constanta de echilibru K în echilibrarea camfenei cu clorhidrat de camfen este:

$$K = \frac{[\text{Camfenă}][HCl]}{[R - Cl]} \qquad (29)$$

în care R—Cl este clorhidratul de camfen. Cum însă HCl = Camfenă, concentrația acidului clorhidric va fi:

$$[HCl] = K^{1/2}[RCl]^{1/2} \qquad (30)$$

iar viteza observată:

$$v = k[RCl][HCl] = kK^{1/2}[RCl][RCl]^{1/2} = k'[RCl]^{1,5} \qquad (31)$$

Exemplele date ilustrează concluzia menționată anterior, potrivit căreia între molecularitatea unei reacții și ordinul global de reacție nu există legătură. În același timp aceleași exemple arată că simpla stabilire a e.de v., în absența altor argumente (de exemplu, determinarea tuturor produșilor de reacție, ca în ultimul exemplu) nu poate permite stabilirea unechivocă a mecanismului de reacție.

2. *Procese bimoleculare.* Sînt la fel de des întîlnite ca și procesele unimoleculare. Dintre procesele concertate (decurgînd într-o singură etapă) fie menționate:

— Reacțiile de substituție bimoleculare (*SN*2):

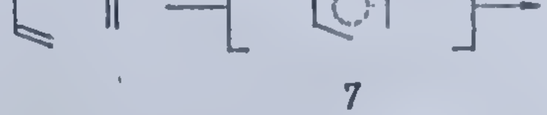
$$Nu:^- + R{-}X{-}[\overset{\delta-}{Nu}\cdots R\cdots \overset{\delta-}{X}] \rightarrow Nu{-}R + X^- \qquad (32)$$

— Reacțiile de eliminare bazică *E*2:

$$B: + H{-}CR_2{-}CR_2{-}X{-}[\overset{\delta+}{B}\cdots H\cdots CR_2{=}CR_2\cdots \overset{\delta-}{X}] \rightarrow$$

$$\rightarrow BH^+ + CR_2 = CR_2 + X^- \qquad (33)$$

— Reacții de cicloadiție, de exemplu, sinteza dien:



(34)

și multe altele. Aceste reacții pot fi redate schematic prin:

$$A + B \rightarrow \text{Produși} \qquad (35)$$

și vor prezenta e.de v. (36):

$$v = k[A]\ [B] \qquad (36)$$

Ca și în cazul proceselor unimoleculare, stabilirea e.de v. (36) nu indică unechivoc mecanismul transformării. Astfel, sinteza dien (34) poate decurge printr-un proces concertat, prin starea de tranziție **7**:

7 (34a)

sau prin procese în trepte, în care intermediarii de tip **8** pot fi diradicali:

$$R_2C{=}CH{-}CH{=}CR_2 + CR'_2{=}CR'_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R_2\dot{C}{-}\overset{\cdot}{C}H{-}CH{=}CR_2{-}CR_2{-}CR'_2{-}\dot{C}R'_2 \qquad (34b)$$

8a → Prod.

sau amfiioni, în care diena a cedat electroni (34c) sau în care a primit electroni (34d):

$$R_2C{=}CH{-}CH{=}CR_2 + CR'_2{=}CR'_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{+}{R_2C{=}CH{=}CH}{-}CR'_2{-}\bar{C}R'_2 \rightarrow \text{Prod} \qquad (34c)$$

8b

$$R_2C{=}CH{-}CH{=}CR_2 + CR'_2{=}CR'_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{-}{R_2C{=}CH{=}CH}{-}CR'_2{-}\overset{+}{C}R'_2 \rightarrow \text{Prod.} \qquad (34d)$$

8c

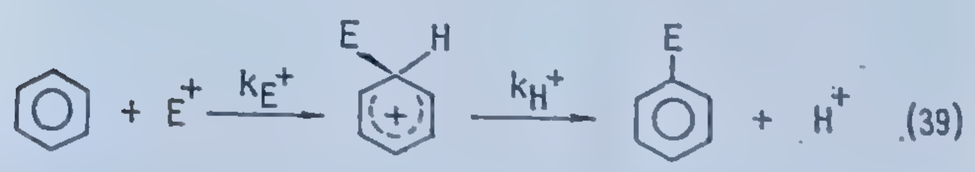
Indiferent de natura mecanismului, se va observa aceeași e.de v. de tip (36):

$$v = k[\text{Dienă}]\ [\text{Filodienă}] \qquad (37)$$

Ambiguități asemănătoare se observă și în celelalte procese. Mai mult, ordinul de reacție stabilit prin măsurători cinetice poate fi inferior molecularității procesului. Astfel, în reacțiile de tip *SN*2, dacă nucleofilul este solventul reacției, S—H, e. de v. devine (38):

$$v = k[RX]\ [SH] = k'[RX] \qquad (38)$$

concentrația solventului fiind practic constantă pe parcursul transformării și înglobîndu-se în constanta de viteză. Ca și în cazul reacției *SN*1, cinetica reacției nu poate răspunde categoric cu privire la tipul de mecanism, fiind necesare date suplimentare. Stereochimia reacției poate da în acest caz un răspuns mult mai sigur, ca de altfel și în cazul altor procese concertate. Se cunosc numeroase procese bimoleculare precedate de etape rapide sau lente și urmate de alte etape, cu molecularități diferite. Dintre acestea, cele mai cunoscute sînt reacțiile de substituție aromatică, în care atacul substratului aromatic este un atac bimolecular:



(39)

9

În multe cazuri, e.de v. stabilită în astfel de procese reflectă formarea reactantului electrofil, prin echilibre anorganice premergătoare. Astfel, dacă electrofilul E^+ rezultă prin echilibrele (40) — (41):

$$E{-}X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E{-}Y \qquad (40)$$

$$E{-}Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E^+ + Y^- \qquad (41)$$

admițînd staționaritatea concentrațiilor tuturor intermediarilor reactivi, s-a dedus (Nenițescu, Țițeica, Săndulescu și Ioan) că viteza de reacție este o funcție hiperbolică de concentrația hidrocarburii aromatice:

$$v = \frac{k_1 k_E + [\text{ArH}][E{-}X]}{k_{-2}[Y^-]\{k_{-1} + k_{-2} - 1\} + k_E[\text{ArH}](k_1 + k_2)} \qquad (42)$$

Dacă etapa (39) este rapidă în comparație cu viteza formării electrofilului, ecuația (42) se simplifică, depinzînd numai de etapele formării acestuia. În realitate, mecanismul substituției electrofile aromatice este mult mai complex, cuprinzînd și alte etape în afara celor indicate mai sus, implicînd pe lîngă complexul σ(9) menționat, o serie de alți intermediari (complecși π, radicali-ioni etc.). Desigur, în aceste cazuri, e. de v. devine mai complexă decît ecuația (42), fiind cu atît mai greu de verificat experimental.

Stabilirea ecuației de viteză

La baza stabilirii e. de v. stau măsurătorile cinetice, măsurarea în timp a concentrației unuia dintre reactanți sau a unuia dintre produșii de reacție.

În acest scop se pot folosi cele mai diverse tehnici experimentale, ca metode titrimetrice, metode spectrometrice (UV sau IR, urmărirea în timp a intensității unei benzi de absorbție caracteristice substratului sau a unui produs de reacție), metode gaz-cromatografice, metode RMN etc. Se elaborează concomitent mai multe mecanisme posibile pentru transformarea chimică studiată, avînd la bază și alte date necinetice (în primul rînd, cunoașterea tuturor produșilor de reacție), deducîndu-se pentru fiecare în parte e.de v. corespunzătoare, după care se verifică pentru care dintre acestea există cea mai bună concordanță. În această operație, se folosesc din ce în ce mai mult calculatoarele electronice. Pentru procese simple (reacții de ordinul 1 sau ordinul 2) se pot calcula punct cu punct constantele de viteză (v. *Constanta de viteză*) și să se stabilească absența tendinței de variere a acestora cu creșterea conversiei. O scădere a valorilor constantelor de viteză calculate cu conversia poate indica un ordin superior de reacție sau un proces reversibil. Creșterea valorilor indică un ordin inferior de reacție, un proces autocatalitic etc. Verificarea unei e.de v. mai complexe, de exemplu (25) sau (42), se face de obicei prin modificarea condițiilor de reacție, în sensul anticipat de mecanismul admis, astfel ca e. de v. să se simplifice/modifice. Astfel, dacă un substrat R—X generează un carbocation stabil, după mecanismul (23)—(24), constantele de viteză calculate descresc în timp, cum este de anticipat din ecuația (25). Luîndu-se drept nucleofil solventul și adăugînd inițial un exces dintr-o sare conținînd ionul X^-, raportul $k_{-1}[X^-]/k_2[\text{Nu}:]$ devine constant și se poate verifica o e.de v. de ordinul 1 tipică:

$$v = \frac{k_1 k_2[RX]\ [\text{Nu}:]}{k_{-1}[X^-] + k_2[\text{Nu}:]} = \frac{k_1}{1 + \dfrac{k_{-1}[X^-]}{k_2[\text{Nu}:]}}\ [RX] \qquad (43)$$

Constanta de ordinul 1 observată va avea o valoare mai mică decît constanta de viteză k_1 (determinată prin extrapolarea valorilor acesteia determinate în absența sării conținînd ionul X^-, la timpul zero). Un exemplu clasic îl constituie și halogenarea cetonelor aromatice în mediu acid, pentru care s-a stabilit (Lapworth, 1904) o cinetică de ordinul 2:

$$v = k[\text{ArCOCH}_3][\text{AH}] \qquad (44)$$

S-a tras concluzia că viteza halogenării depinde numai de viteza enolizării cetonei în mediu acid. Mai tîrziu (Hammett și Zucker, 1939), se confirmă rezultatele precedente dar se

stabilește că în medii puternic acide se verifică o c. de v. de ordinul 3 :

$$v = k[\mathrm{ArCOCH_3}][\mathrm{AH}][\mathrm{X_2}] \qquad (45)$$

Această modificare a c.de v. se explică prin aceea că în medii mai acide viteza de enolizare devine rapidă și reacția enolului cu halogenul o reacție lentă.

Concluzii

Stabilirea c.de v. este de cea mai mare importanță în studiul mecanismelor de reacție. Informațiile pe care aceasta le oferă trebuie însă susținute și de alte date experimentale, cum ar fi cunoașterea tuturor produșilor de reacție, identificarea intermediarilor reactivi de reacție, stereochimia procesului etc.

ECUAȚIE STOECHIOMETRICĂ v. ECUAȚIE CHIMICĂ

ECUAȚII DE TRANSPORT DE PROPRIETATE, relații matematice care descriu transferul unei mărimi între două sisteme fizice sau între două regiuni ale aceluiași sistem. Un *sistem fizic* este constituit din orice obiect sau ansamblu de obiecte, precum și din cîmpurile de interacțiune dintre ele. Un atom, un grup restrîns de molecule, o cantitate măsurabilă de substanță, o granulă de catalizator, un reactor chimic, o instalație industrială, în general, orice porțiune din univers alcătuiește un sistem fizic. Anumitor proprietăți ale sistemelor li se pot asocia mărimi fizice care, odată cunoscute, permit o descriere cantitativă a sistemelor și a evoluției lor în timp. Mărimile fizice prin care se caracterizează sistemul și conexiunile sale sînt numite *parametri*. Un criteriu de clasificare uzual împarte parametrii în *dependenți* și *independenți*. Cei dependenți se determină prin relații caracteristice naturii sistemului. De exemplu, între parametrii unei cantități de gaz (presiunea, temperatura, volumul), existența ecuației de stare a gazelor, stabilită experimental, reduce numărul parametrilor independenți la doi, arbitrar aleși dintre cei trei menționați. Mulțimea parametrilor independenți ai unui sistem este *completă* dacă între sistemul dat și un altul, caracterizat de riguros aceleași valori ale parametrilor, nu se poate face vreo distincție, prin nici un fel de măsurătoare imaginabilă. Mulțimile complete ale parametrilor independenți au două atribute esențiale. Ele nu sînt unice, așa cum rezultă din exemplul anterior. De asemenea, ele au un caracter istoric, depinzînd, în ultimă instanță, de nivelul cunoașterii științifice la un moment dat. Există întotdeauna posibilitatea ca noi progrese ale științei să pună în evidență parametri încă necunoscuți, care să permită distincția între două sisteme considerate identice pînă în acel moment. Un alt punct de vedere împarte parametrii în *intensivi* și *extensivi*. Cînd un anumit parametru are valorile p_1, în sistemul S_1, p_2, în sistemul S_2, și $p = p_1 + p_2$, în sistemul $S = S_1 \cup S_2$, el este extensiv. Parametrul este intensiv dacă are valoarea p atît în sistemul S cît și în subsistemele constituente S_1 și S_2. Masa și volumul sînt exemple de parametri extensivi. Presiunea, temperatura, concentrația sînt parametri intensivi. Raportul a două mărimi extensive este o mărime intensivă. Densitatea masică, parametru intensiv, este raportul dintre masă și volum, parametri extensivi. Dacă la un anumit moment t, în două sisteme S și S', separate prin frontiera închisă A, o mărime de stare scalară, extensivă, are valorile μ_S, respectiv $\mu_{S'}$, iar la momentul de timp $t + \mathrm{d}t$, aceste valori se modifică în $\mu_S + \mathrm{d}\mu_S$, respectiv $\mu_{S'} + \mathrm{d}\mu_{S'}$ cu respectarea condiției :

$$\mathrm{d}\mu = -\mathrm{d}\mu_S = +\mathrm{d}\mu_{S'} \qquad (1)$$

atunci se poate afirma că mărimea $\mathrm{d}\mu$ *s-a transferat* de la sistemul S la S', în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, prin frontiera A. Acest transfer este echivalent cu o scădere a mărimii μ pentru sistemul S, concomitent cu creșterea sa corespunzătoare în sistemul S' și nu trebuie înțeles ca un proces convectiv nemijlocit între cele două sisteme. Termodinamica actuală critică tendințele de „personalizare" a unor mărimi de stare prin alte sisteme, distincte de corpurile considerate, dar pe care le impregnează (cantitate de mișcare, de căldură, de exemplu), și denotă drept confuze expresii ca : transport de energie, transport de entropie etc. Energia, entropia, fiind mărimi de stare, nu se pot transfera. În general, un fenomen de transfer nu se va asocia cu ceva material care circulă efectiv de la un corp la altul, ci va fi înțeles, în mod abstract, ca având loc ori de cîte ori poate fi scrisă relația (1). Cu toate acestea, termenii criticați continuă să fie utilizați atît în limbajul științific curent, cît și în literatura internațională de specialitate. Dinamica transferului este caracterizată, global, de fluxul mărimii ce se transferă prin suprafața A :

$$\Phi_\mu = \left(\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}t}\right)_A = -\left(\frac{\mathrm{d}\mu_S}{\mathrm{d}t}\right)_A = \left(\frac{\mathrm{d}\mu_{S'}}{\mathrm{d}t}\right)_A \qquad (2)$$

Local, printr-o suprafață infinitesimală $\mathrm{d}A$, transferul este caracterizat de densitatea fluxului mărimii μ, mărime vectorială definită astfel

$$\mathrm{d}\Phi_\mu = \mathrm{d}\frac{\partial \mu}{\partial t} = \vec{J}\,\mathrm{d}\vec{A} = J\ \mathrm{d}A\,\vec{j}\,\vec{n} = J\,\mathrm{d}A\,\cos\varphi \qquad (3)$$

unde $\vec{j}$ și $\vec{n}$ sînt versorii vectorului $\vec{J}$, respectiv ai normalei la suprafața $\mathrm{d}A$. Ei fac, în general, între ei, unghiul φ. Fluxul elementar astfel definit va fi maxim dacă $\varphi = 0$, deci dacă transferul se efectuează pe direcția normalei la suprafața infinitesimală $\mathrm{d}A$. Ecuațiile de transfer de moment, căldură și masă, ce descriu marea majoritate a fenomenelor de transport, de schimb, din ingineria chimică, rezultă din considerațiile anterioare, completate cu principiile mecanicii și termodinamicii. Dacă în sistem apar și se manifestă cîmpuri de forțe electromagnetice, nucleare, reacții chimice sau biochimice, se va ține seama de principiile generale ce guvernează aceste fenomene. Ecuațiile lui Newton (pentru transferul de moment), Fourier (pentru transferul căldurii), Fick (pentru difuziune), descriu, fiecare, fluxul unei mărimi ce se transferă. Aplicînd asemenea relații unor domenii infinit de mici și completîndu-le cu ipoteze privind mișcarea generală a sistemului și cîmpul de forțe care acționează asupra sa, se obțin ecuațiile diferențiale de transport de proprietate (moment, căldură, masă). Aceste ecuații diferențiale cu derivate parțiale (ecuațiile Navier-Stokes, Fourier-Kirchhoff, de difuziune) sînt de tip parabolic. Fizic, aceasta înseamnă că mărimea transferată, produsă de o sursă punctuală instantanee, la momentul inițial de timp, $t=0$, prezintă o variație sesizabilă, la orice distanță de sursă, după trecerea unui interval de timp oricît de mic. Ar urma că propagarea mărimii transferate se face cu viteză infinită. Se contrazic astfel observațiile experimentale și principiile teoriei molecular cinetice a materiei, care privesc transferul macroscopic ca rezultatul deplasării cu viteze măsurabile a electronilor, moleculelor, elementelor de fluid. Printre numeroasele abordări fizice și matematice care conduc la ecuațiile de transfer în procese de viteză finită (modele hiperbolice) se citează metoda proceselor polistochastice. Fenomenul de transport este, în acest sens, rezultatul superpoziției aleatoare a două procese elementare de deplasare cu vitezele v, respectiv $-v$. Modelele hiperbolice conțin, în plus față de modelele parabolice, timpii de relaxare, corelați cu coeficienții de difuziune prin intermediul vitezelor v, de deplasare a particulelor. Modelul hiperbolic al difuziunii unidirecționale nestaționare este :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \tau_R \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (4)$$

iar modelul parabolic echivalent :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (5)$$

Valorile uzuale ale coeficientului de difuzie, pentru difuziunea moleculară în gaze, sînt în intervalul 0,1 — 1 cm^2/s, iar $v = 100$ m/s, ceea ce conduce la valori ale timpului de relaxare τ_R, de ordinul 10^{-9}. s. Se justifică, astfel, neglijarea derivatei temporale secunde din ecuația (4). În schimb, în cazul curgerilor turbulente sau la modelele de dispersie axială, descrise de ecuații similare relației (4), timpii de relaxare pot fi considerabili mai mari (pînă la 10^4 s) ceea ce explică diferențe importante între predicțiile modelelor parabolice și hiperbolice. Pentru a obține soluții cu semnificație fizică, trebuie asociate ecuațiilor de transport condiții suplimentare, care se referă la valorile particulare pe care le iau mărimile transferate, la anumite momente de timp sau în anumite puncte din spațiu. Problemele de transfer cu *condiții inițiale* (probleme de tip Cauchy) presupun cunoașterea valorilor mărimii transferate, și, eventual, ale derivatelor sale, la momentul inițial, $t = 0$. Problemele cu *condiții la limită* presupun cunoașterea mărimii transferate sau a derivatelor sale, pe frontiera care mărginește domeniul ocupat de sistemul studiat. Condițiile la limită au forma uzuală :

$$a\mu + b\left(\frac{d\mu}{dn}\right)_A = c \qquad (6)$$

relație în care A denotă frontiera închisă a sistemului, n este direcția normalei și a, b, c, — parametri. Dacă $b = 0$ și a, c au valori constante, nenule, problema este de tip Dirichlet. Dacă $a = 0$ și b, c sînt constante, nenule, problema este de tip Neumann. Se cunosc și probleme cu condiții la limită de tip mixt sau cu frontiere mobile. Această ultimă situație este ilustrată de sisteme multifazice (fenomene de evaporare, condensare, absorbție, cristalizare) sau însoțite de reacție chimică (arderea particulelor combustibile, creșterea granulelor de polimer). Specifice problemelor de inginerie chimică sînt și condiții la limită ce stabilesc relații între derivatele mai multor mărimi, pe frontieră, condiții la limită integrodiferențiale etc. O clasificare a principalelor tipuri de condiții la limită, pentru cele trei mari grupuri de fenomene de transfer uzuale, este încercată în tabelul 1. Sistemul de condiții inițiale și la limită asigură univocitatea soluției, problema de transfer fiind *corect pusă* dacă soluția descrie în mod unic, univoc, un anumit sistem fizic. Din punct de vedere matematic, această soluție trebuie să fie o funcție continuă și derivabilă de un număr suficient de ori, unic determinată și dependentă în mod continuu de condițiile inițiale și la limită. Studiul existenței acestor soluții constituie o problemă matematică dificilă, astfel că cel mai adesea existența soluției este implicit presupusă de natura problemei. Există situații cînd demonstrarea matematică a existenței unor soluții sugerează metode de rezolvare, chiar aproximative, ale problemei. Unicitatea soluției este, de asemenea, demonstrată cu eforturi ce pot depăși efortul de rezolvare al problemei. Prezența mai multor soluții poate revela coexistența unui ansamblu de fenomene care au loc în sistem, nefiind, deci, rezultatul omiterii vreunei condiții de univocitate. Recircularea energiei într-un reactor chimic, desfășurarea unor reacții chimice consecutive, paralele, autocatalitice (cu frecvență mare în biotehnologie), prezintă adesea stări multiple, soluții ale aceluiași model matematic. Prevederea soluțiilor multiple permite, pe de o parte, alegerea unui mod de operare cît mai eficient, prin alegerea stării convenabile, de exemplu, economic, și, pe de altă parte, evitarea unor situații în care reacțiile pot scăpa de sub

Tabelul 1

Tipuri de condiții la limită

Fenomenul de transfer	Tipuri de condiții la limită
Transferul de moment	Valoarea vitezei la interfață (frontieră) Continuitatea fluxului pe frontieră Valori egale ale vitezei, pe ambele părți ale interfeței Specificarea fluxului de moment
Transferul de căldură	Valoarea temperaturii pe frontieră Continuitatea fluxului termic pe frontieră Valori egale ale temperaturii, pe ambele părți ale interfeței Specificarea fluxului termic pe frontieră
Transferul de masă	Valoarea concentrației la interfață Continuitatea fluxului de masă pe frontieră Concentrațiile, pe ambele părți ale unei interfețe, respectă o anumită funcție (echilibru la interfață) Specificarea fluxului de masă sau a vitezei de reacție, la interfață

control. Structura asemănătoare a ecuațiilor de transfer de moment, masă și căldură indică înrudiri semnificative între mărimile și mecanismele de transfer și face posibilă extinderea metodelor de analiză de la un grup la altul de fenomene. În forma lor generală, e. de t. de p. pot include : regim nestaționar, transport în medii neomogene, anizotrope, reacție chimică, și nu pot fi rezolvate analitic. Simplificări, adesea drastice, reduc complexitatea modelului matematic și conduc la soluții analitice. În multe cazuri, însă, apelul la metode aproximative de rezolvare și la facilitățile calculatoarelor electronice permite obținerea unor valori ale mărimilor ce se transferă, în puncte izolate de timp și spațiu. Condițiile de continuitate și derivabilitate nu se pot verifica, în aceste cazuri, lipsind forma analitică a funcției ce constituie soluția problemei. Cu toate acestea, pe baza ipotezelor de continuitate și derivabilitate, punctele izolate obținute în urma rezolvării numerice sînt unite, grafic, prin curbe continue și netede, făcînd astfel posibilă obținerea valorilor mărimilor transferate în fiecare punct, prin interpolare.

V. *Dinamica fluidelor, Conducție termică, Convecție termică, Difuziune, Fenomene de transfer.*

Bibl. : Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New-York, 1960; Iordache, O., Smigelschi, O., *Ecuațiile fenomenelor de transfer de masă și căldură*, Ed. Tehnică, București, 1981; Moisil, G. C., *Termodinamica*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1988.

ECUAȚIE TERMOCHIMICĂ, ecuație chimică din care se precizează valoarea căldurii de reacție, condițiile de efectuare a reacției (T = const, v = const sau P = const și indicarea valorii) și starea fizică a participanților la reacție (stare de agregare sau polimorfă, solventul și mărimea concentrației în cazul substanțelor dizolvate). De exemplu :

$S(rombic) + O_2(g) = SO_2(g)$ $\Delta_r H°(298{,}1 \text{ atm}) = -297{,}109$ J.

EDELEANU, LAZĂR, chimist român, născut la 01.09.1861 și decedat la 07.04.1941 în București. Al șaselea copil dintr-o familie cu resurse materiale modeste, după absolvirea liceului Sf. Sava se înscrie la Universitatea din Berlin, unde studiază chimia cu prof. A. W. Hofmann și cu alți prof. deveniți celebri prin lucrările lor. În 1887 își susține teza de doctorat cu subiectul „Despre unii derivați ai acizilor fenilmetacrilic și fenilizobutiric", publicată în „Berich teder Deutschen Chemischen Geselischaft". În cursul acestei lucrări E. descoperă o nouă substanță, 1-fenil-2-aminopropanul, cunoscută ulterior mai ales sub denumirea de benzedrină, cu importante utilizări în medicină. Pe baza recomandării prof. Hoffmann, E. este numit în 1888 asistent, respectiv șef de lucrări în secția prof. Hodgkinson din cadrul „Royal Artillery College", Woolwich (Anglia). Revine în țară în 1890 unde prof. C. I. Istrati îi înlesnește angajarea ca asistent, apoi șef de lucrări al laboratorului de chimie organică al Universității din București. Singur sau împreună cu prof. Istrati sau alți colaboratori (A. Zaharia etc.), E. publică pînă la sfîrșitul secolului numeroase lucrări originale de chimie organică în „Buletinul societății de științe fizice", în „Bulletin de la société de chimie" din Paris și în alte periodice. După 1900 își dedică activitatea sa de cercetare studiului petrolului și distilatelor sale, publicînd numeroase lucrări, personale și cu colaboratori (G. S. Filiti, C. Petroniu, I. Tănăsescu, Silvia Dulugea, G. Gane, D. G. Many, Gr. Pfeiffer ș.a.), în reviste românești (Analele Institutului geologic al României, Monitorul petrolului român) și străine (Bulletin de la société de chimie din Paris, Petroleum Review din Londra, Petroleum Zeitschrift din Viena). Participă activ la primele două Congrese internaționale ale petrolului din 1900 (Paris) și 1905 (Liège). La al treilea Congres internațional al petrolului, ținut la București, în 1907, sub președinția lui Anghel Saligny, E. se distinge prin calitatea sa de organizator și ca om de știință. În cursul acestor ani este remarcat prin lucrările și publicațiile sale (de exemplu „Tehnologia petrolului, în prezent și în viitor", 1902), în care observă că utilizarea petrolului sub formă de combustibil nu este destul de rațională, hidrocarburile din petrol putînd fi transformate în substanțe utile prin pirogenare nitrificare, oxidare, sulfonare etc. Rafinarea petrolului lampant cu dioxid de sulf lichid (1902) reprezintă primul proces de extracție cu solvenți selectiv aplicat în tehnologia țițeiului. Pe lîngă numeroasele variante ale extracției cu dioxid de sulf lichid, aplicate în tehnologia țițeiului dar și a gudroanelor de cărbuni, E. a avut succes și în pirogenarea lampantului sau extractului corespunzător pentru obținerea hidrocarburilor aromatice (două instalații, una cu 12 cazane la Comarnic și alta la București, care au funcționat mai mulți ani). Unele lucrări ale sale reprezintă veritabile realizări ale petrochimiei, prevăzută de clarviziunea lui E. încă de la începutul acestui secol. Oameni de știință, profesori și cercetători renumiți, români — L. Mrazec, C. D. Nenițescu — și străini — C. Engler, L. Ubbelohde (Germania), A. Dunstan (Anglia), L. Gurwitsch (Rusia, respectiv U.R.S.S.) au apreciat în mod elogios lucrările lui E. În 1910 el este numit șef al laboratorului de chimie al Institutului geologic al României și ales membru de onoare al „Societății de științe naturale" din Moscova. În același an devine director al societății „Algemeine Gesellschaft für chemische Industrie" din Berlin, cu denumirea ulterioară „Edeleanu Gesellschaft". Între anii 1906 și 1912 a fost directorul rafinăriei Vega. În timpul anilor petrecuți în străinătate, între 1910—1932, E. a îndeplinit și funcția de consilier economic la legația României din Berlin, fiind totodată delegat al țării noastre în diferite comisii sau congrese. În 1925 devine membru de onoare al „Institution of Petroleum Technologists" din Anglia, iar în 1932 aceeași instituție îi decernă medalia „Redwood", primul străin căruia i se acordă această distincție, pentru marile servicii aduse progresului științei petrolului. E. a fost un veritabil savant și creator de industrii, așa cum reiese din numeroasele sale publicații tehnico-științifice și brevete de invenție (peste 200), precum și din întreaga sa activitate dedicată științei petrolului.

Bibl.: Hall F. C., *Refining kerosines by extraction with liquid sulphur dioxide — The Edeleanu process*, Science of Petroleum, vol. III, p. 1888, Oxford University Press, London, 1938; Bray U.B., *Solvent treatment of California lubricating stocks, particularly with sulphur dioxide, sulphur dioxidebenzen*, Science of Petroleum, vol. III, p. 1893, Oxford University Press, London, 1938; Rădulescu G. A. ș.a., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Precup I., Grigoriu D., *Extracția cu dizolvanți*, în: *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. II, coord. G. C. Suciu, R. C. Tunescu, Ed. Tehnică, 1974; Benari S., Banciu A. S., *Lazăr Edeleanu*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982; Banu Magdalena, *Date inedite referitoare la activitatea lui Lazăr Edeleanu stabilite pe baza unor documente existente la Muzeul republican al petrolului*, Ploiești, Revista Muzeelor și Monumentelor, MUZEE, nr. 1, vol. XX, 1983.

EDTA, prescurtare sub care este cunoscut acidul etilendiaminotetraacetic, $C_{10}H_{16}N_2O_8$, masa mol. 292,25, pulbere albă cristalină, inodoră, cu gust amar, p.t. 241,5°C (după 150°C

$$(HOOC)_2(CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2)_2(COOH)_2$$

începe să se descompună cu degajare de CO_2), puțin solubilă în apă, practic insolubilă în etanol absolut, acetonă, eter sau benzen, solubilă în formamidă la cald și în acizi minerali cu concentrații peste 5%, ușor solubilă în alcalii cu formare de săruri. Disocierea ușoară a doi protoni, cu constante de aciditate apropiate (v. și *Complexoni*) a fost interpretată drept argument în favoarea unei structuri de betaină dublă. E. a fost obținută prima dată de către cercetătorii de la Mainkur Werke, fiind brevetată în 1936, prin hidroliza nitrilului corespunzător, preparat printr-o sinteză tip Strecker din etilendiamină, formaldehidă și acid cianhidric. Se mai poate obține din etilendiamină și acid cloroacetic. Sarea disodică a e. este cunoscută sub denumirea de complexon III și joacă un rol deosebit în chimia analitică, în primul rînd datorită capacității sale de a forma cu metalele polivalente complecși stabili, ușor solubili. Se cunosc mai multe tipuri de complecși ai e. (notată adesea, după Schwarzenbach, H_4Y) și anume complecși normali MY, hidrogenocomplecși MHY, hidroxocomplecși $MY(OH)_n$ și complecși micști MXY (unde X este un ligand monodentat). Are numeroase utilizări și în afara chimiei analitice, de exemplu în dedurizarea apei, ca adaos la șamponuri, săpunuri, detergenți, în prepararea soluțiilor folosite în tehnica fotografică, în industria alimentară pentru îndepărtarea metalelor grele, pentru protejarea unor compuși (grăsimi, vitamina C etc.), împotriva autooxidării induse de către ionii metalelor grele, în galvanotehnică și în decontaminarea apelor cu conținut de elemente radioactive. Se recomandă de asemenea ca antidot în intoxicațiile cu plumb și alte metale grele, producîndu-se și la noi în țară soluții injectabile de sare de sodiu și calciu a e. sub denumirea de edetamin (sodium calcium edetate) Sin. *Tirilex, Trilon B, Versene, Sequestren*.

EDULCORANȚI, substanțe capabile să imprime gust dulce unor soluții apoase, preparate alimentare, farmaceutice sau cosmetice. Din punct de vedere chimic, e. acoperă o gamă largă de combinații organice și anorganice, deși în mod curent noțiunea este asociată cu zaharurile.
Relațiile structură-proprietăți sînt în mare măsură neelucidate în domeniul senzației de gust, ca și în cel al olfacției, în ciuda existenței a numeroase încercări de sistematizare și generalizare teoretică. Este însă bine stabilit faptul că dintre cele patru gusturi fundamentale, acru, salin, dulce și amar (a căror combinație în proporții diferite produce majo-

EDELEANU, LAZĂR, chimist român, născut la 01.09.1861 și decedat la 07.04.1941 în București. Al șaselea copil dintr-o familie cu resurse materiale modeste, după absolvirea liceului Sf. Sava se înscrie la Universitatea din Berlin, unde studiază chimia cu prof. A. W. Hofmann și cu alți prof. deveniți celebri prin lucrările lor. În 1887 își susține teza de doctorat cu subiectul „Despre unii derivați ai acizilor fenilmetacrilic și fenilizobutiric", publicată în „Berich teder Deutschen Chemischen Geselischaft". În cursul acestei lucrări E. descoperă o nouă substanță, 1-fenil-2-aminopropanul, cunoscută ulterior mai ales sub denumirea de benzedrină, cu importante utilizări în medicină. Pe baza recomandării prof. Hoffmann, E. este numit în 1888 asistent, respectiv șef de lucrări în secția prof. Hodgkinson din cadrul „Royal Artillery College", Woolwich (Anglia). Revine în țară în 1890 unde prof. C. I. Istrati îi înlesnește angajarea ca asistent, apoi șef de lucrări al laboratorului de chimie organică al Universității din București. Singur sau împreună cu prof. Istrati sau alți colaboratori (A. Zaharia etc.), E. publică pînă la sfîrșitul secolului numeroase lucrări originale de chimie organică în „Buletinul societății de științe fizice", în „Bulletin de la société de chimie" din Paris și în alte periodice. După 1900 își dedică activitatea sa de cercetare studiului petrolului și distilatelor sale, publicînd numeroase lucrări, personale și cu colaboratori (G. S. Filiti, C. Petroniu, I. Tănăsescu, Silvia Dulugea, G. Gane, D. G. Many, Gr. Pfeiffer ș.a.), în reviste românești (Analele Institutului geologic al României, Monitorul petrolului român) și străine (Bulletin de la société de chimie din Paris, Petroleum Review din Londra, Petroleum Zeitschrift din Viena). Participă activ la primele două Congrese internaționale ale petrolului din 1900 (Paris) și 1905 (Liège). La al treilea Congres internațional al petrolului, ținut la București, în 1907, sub președinția lui Anghel Saligny, E. se distinge prin calitatea sa de organizator și ca om de știință. În cursul acestor ani este remarcat prin lucrările și publicațiile sale (de exemplu „Tehnologia petrolului, în prezent și în viitor", 1902), în care observă că utilizarea petrolului sub formă de combustibil nu este destul de rațională, hidrocarburile din petrol putînd fi transformate în substanțe utile prin pirogenare nitrificare, oxidare, sulfonare etc. Rafinarea petrolului lampant cu dioxid de sulf lichid (1903) reprezintă primul proces de extracție cu solvenți selectiv aplicat în tehnologia țițeiului. Pe lîngă numeroasele variante ale extracției cu dioxid de sulf lichid, aplicate în tehnologia țițeiului dar și a gudroanelor de cărbuni, E. a avut succes și în pirogenarea lampantului sau extractului corespunzător pentru obținerea hidrocarburilor aromatice (două instalații, una cu 12 cazane la Comarnic și alta la București, care au funcționat mai mulți ani). Unele lucrări ale sale reprezintă veritabile realizări ale petrochimiei, prevăzută de clarviziunea lui E. încă de la începutul acestui secol. Oameni de știință, profesori și cercetători renumiți, români — L. Mrazec, C. D. Nenițescu — și străini — C. Engler, L. Ubbelohde (Germania), A. Dunstan (Anglia), L. Gurwitsch (Rusia, respectiv U.R.S.S.) au apreciat în mod elogios lucrările lui E. În 1910 el este numit șef al laboratorului de chimie al Institutului geologic al României și ales membru de onoare al „Societății de științe naturale" din Moscova. În același an devine director al societății „Algemeine Gesellschaft für chemische Industrie" din Berlin, cu denumirea ulterioară „Edeleanu Gesellschaft". Între anii 1906 și 1912 a fost directorul rafinăriei Vega. În timpul anilor petrecuți în străinătate, între 1910—1932, E. a îndeplinit și funcția de consilier economic la legația României din Berlin, fiind totodată delegat al țării noastre în diferite comisii sau congrese. În 1925 devine membru de onoare al „Institution of Petroleum Technologists" din Anglia, iar în 1932 aceeași instituție îi decernă medalia „Redwood", primul străin căruia i se acordă această distincție, pentru marile servicii aduse progresului științei petrolului. E. a fost un veritabil savant și creator de industrii, așa cum reiese din numeroasele sale publicații tehnico-științifice și brevete de invenție (peste 200), precum și din întreaga sa activitate dedicată științei petrolului.

Bibl.: Hall F. C., *Refining kerosines by extraction with liquid sulphur dioxide — The Edeleanu process*, Science of Petroleum, vol. III, p. 1888, Oxford University Press, London, 1938; Bray U.B., *Solvent treatment of California lubricating stocks, particularly with sulphur dioxide, sulphur dioxidebenzen*, Science of Petroleum, vol. III, p. 1893, Oxford University Press, London, 1938; Rădulescu G. A. ș.a., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Precup I., Grigoriu D., *Extracția cu dizolvanți*, în: *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. II, coord. G. C. Suciu, R. C. Tunescu, Ed. Tehnică, 1974; Benari S., Banciu A. S., *Lazăr Edeleanu*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982; Banu Magdalena, *Date inedite referitoare la activitatea lui Lazăr Edeleanu stabilite pe baza unor documente existente la Muzeul republican al petrolului*, Ploiești, Revista Muzeelor și Monumentelor, MUZEE, nr. 1, vol. XX, 1983.

EDTA, prescurtare sub care este cunoscut acidul etilendiaminotetraacetic, $C_{10}H_{16}N_2O_8$, masa mol. 292,25, pulbere albă cristalină, inodoră, cu gust amar, p.t. 241,5°C (după 150°C începe să se descompună cu degajare de CO_2), puțin solubilă în apă, practic insolubilă în etanol absolut, acetonă, eter sau benzen, solubilă în formamidă la cald și în acizi minerali cu concentrații peste 5%, ușor solubilă în alcalii cu formare de săruri. Disocierea ușoară a doi protoni, cu constante de aciditate apropiate (v. și *Complexoni*) a fost interpretată drept argument în favoarea unei structuri de betaină dublă. E. a fost obținută prima dată de către cercetătorii de la Mainkur Werke, fiind brevetată în 1936, prin hidroliza nitrilului corespunzător, preparat printr-o sinteză tip Strecker din etilendiamină, formaldehidă și acid cianhidric. Se mai poate obține din etilendiamină și acid cloroacetic. Sarea disodică a e. este cunoscută sub denumirea de complexon III și joacă un rol deosebit în chimia analitică, în primul rînd datorită capacității sale de a forma cu metalele polivalente complecși stabili, ușor solubili. Se cunosc mai multe tipuri de complecși ai e. (notată adesea, după Schwarzenbach, H_4Y) și anume complecși normali MY, hidrogenocomplecși MHY, hidroxocomplecși $MY(OH)_n$ și complecși micști MXY (unde X este un ligand monodentat). Are numeroase utilizări și în afara chimiei analitice, de exemplu în dedurizarea apei, ca adaos la șamponuri, săpunuri, detergenți, în prepararea soluțiilor folosite în tehnica fotografică, în industria alimentară pentru îndepărtarea metalelor grele, pentru protejarea unor compuși (grăsimi, vitamina C etc.), împotriva autooxidării induse de către ionii metalelor grele, în galvanotehnică și în decontaminarea apelor cu conținut de elemente radioactive. Se recomandă de asemenea ca antidot în intoxicațiile cu plumb și alte metale grele, producîndu-se și la noi în țară soluții injectabile de sare de sodiu și calciu a e. sub denumirea de edetamin (sodium calcium edetate) Sin. *Tirilex*, *Trilon B*, *Versene*, *Sequestren*.

$$(HOOC)_2(CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2)_2(COOH)_2$$

EDULCORANȚI, substanțe capabile să imprime gust dulce unor soluții apoase, preparate alimentare, farmaceutice sau cosmetice. Din punct de vedere chimic, e. acoperă o gamă largă de combinații organice și anorganice, deși în mod curent noțiunea este asociată cu zaharurile.
Relațiile structură-proprietăți sînt în mare măsură neelucidate în domeniul senzației de gust, ca și în cel al olfacției, în ciuda existenței a numeroase încercări de sistematizare și generalizare teoretică. Este însă bine stabilit faptul că dintre cele patru gusturi fundamentale, acru, salin, dulce și amar (a căror combinație în proporții diferite produce majo-

ritatea senzațiilor de gust), numai primele două sînt asociate destul de strict cu clase de compuși chimici bine definiți (acizi protici pentru gustul acru și săruri, îndeosebi ale metalelor din grupa I, pentru gustul sălin). Atît gustul de dulce, cît mai ales gustul amar, mai mult răspîndit, se pot întîlni la practic orice categorie de substanțe chimice. Astfel, dintre compușii anorganici, este de mult stabilit faptul că o serie de combinații ale plumbului și beriliului (numit inițial „Glucoiniu" în literatura franceză, din acest motiv) au un pronunțat gust dulce. Acetatul de plumb mai poartă și denumirea de „zahăr de plumb" în literatura veche și fenomenul a stat la baza a numeroase intoxicații. Zaharoza, fructoza, lactoza și maltoza sînt e. naturali utilizați pe scară largă în cele mai diferite domenii, în primul rînd pentru aditivarea alimentelor și băuturilor. Ele au avantajul important al compatibilității biochimice cu organismul uman, dar ridică probleme prin valoarea lor calorică ridicată. Zaharoza, a cărei putere de îndulcire e luată prin convenție egală cu unitatea, are un aport caloric de 4 kcal/g. La aceasta se adaugă inconvenientele legate de deficiențele metabolice întîlnite la un număr relativ mare de consumatori, afecțiuni între care diabetul ocupă un loc central pentru problema discutată aici. Mai menționăm de asemenea insuficiențele enzimatice de diferite etiologii, ce pot exclude complet zaharurile din dieta pacienților respectivi, precum și acțiunea favorizantă asupra apariției cariilor dentare în cazul unui consum excesiv. Deși zaharurile sînt nu numai foarte bine tolerate, dar chiar necesare în alimentația omului sănătos, existența categoriilor de consumatori menționate mai sus, precum și considerente economice au reclamat introducerea unor agenți de îndulcire capabili să suplinească zaharurile. Pe lîngă gustul dulce și absența aportului caloric, respectiv a necesității insulinei pentru a fi acceptate de organism, noii e. trebuie să îndeplinească și condițiile de accesibilitate, economicitate, stabilitate, compatibilitate cu restul componenților produsului finit pregătit pentru consum și, nu în ultimul rînd, lipsa toxicității. În căutarea unor structuri chimice capabile să satisfacă toate aceste deziderate nu dispunem încă de nici un criteriu cert. Astfel, structura zaharurilor nu poate servi drept ghid întrucît unele zaharuri sînt lipsite de gust (de exemplu celobioza) iar unele sînt chiar amare (de exemplu una dintre formele anomere ale D-manozei). Dintre poliolii cu gust dulce amintim sorbitolul, manitolul, propilen-glicolul și glicerina, ale căror proprietăți sînt utilizate pe scară moderată la îmbunătățirea calității unor produse; cu glicerină se corectează adesea gustul unor băuturi alcoolice. Utilizarea în același scop a etilenglicolului, mult mai ieftin, este interzisă din pricina toxicității acestui compus. Glycyrrhizinul, extras din rădăcina de lemn-dulce (*Glycyrrhiza glabra*), cunoscut încă din vechii greci, este un compus natural cu structură complexă, care sub formă de sare de amoniu este de circa 100 ori mai dulce decît zaharoza, dar posedă un gust adițional care îi limitează utilizarea la preparate farmaceutice. Tabelul 1 redă cîteva substanțe cu gust dulce (nu toate pot fi utilizate, întrucît nu întrunesc condițiile enumerate mai sus), eșalonate în ordinea puterii lor de îndulcire relativ la zaharoză. Acest din urmă parametru se determină fie prin măsurarea diluției maxime la care încă se mai percepe gustul dulce (determinări de prag), fie prin stabilirea concentrației soluției al cărei gust dulce este la fel de intens ca și cel al unei soluții de 5 sau 10% zaharoză. Trebuie precizat că valorile obținute au un caracter orientativ, deoarece perceperarea senzației de dulce este afectată de un grad înalt de subiectivitate. În plus, multe substanțe cu gust dulce, inclusiv e. consacrați ca zaharina sau ciclamatul, provoacă la un anumit procent dintre degustători o senzație de gust rezidual amar; în cazuri extreme, acestea sînt percepute de unii subiecți drept compuși cu gust amar puternic. În ceea ce privește compușii organici de sinteză, se cunoaște încă din 1831 gustul dulce intens al cloroformului. În 1883 Berlinerblau descoperă dulcina (*p*-etoxi-fenilureea), utilizată la scară comercială pînă la punerea în evidență a toxicității sale și înlocuirea cu zaharină. Mai menționăm dihidrocalconele descoperite de R. M. Horowitz (1963), e. deosebit de puternici, dar al căror uz este limitat de un gust secundar de anason și de stabilitatea redusă la *p*H-ul acid cerut de multe preparate alimentare. Cei mai importanți e. de sinteză utilizați în momentul de față sînt zaharina și ciclamatul.

p-etoxi-feniluree (dulcina)

neohesperidin dihidrocalcona (R = neohesperidil)
hesperidin glucoziddihidrocalcona (R = β-D-glucozil)

Zaharina (benzizotiazol-3-(2H)-on-1,1-dioxid, I. Remsen și C. Fahlberg, 1879) se obține pe mai multe căi, cea clasică, redată în schema 1, plecînd de la toluen și avînd ca produși secundari derivați ai acidului *p*-toluensulfonic, a căror utilizare ca intermediari în sinteza organică a cunoscut o mare extindere în ultimul timp. Menționăm că reacția de oxidare a *o*-tolilsulfonamidei se realizează în condiții superioare pe cale electrochimică. Sarea de sodiu (la hidrogenul mobil al ciclului

Schema 1

benzizotiazolic) formează cristale albe cu două molecule de apă de cristalizare, foarte solubile în apă (1 g în 1,2 ml). Capacitatea de a funcționa ca e. în raport cu zaharoza a fost apreciată în diferite studii între 200 și 700 : 1. Pînă în 1950 a fost singurul e. utilizat comercial în alimentația diabeticilor.

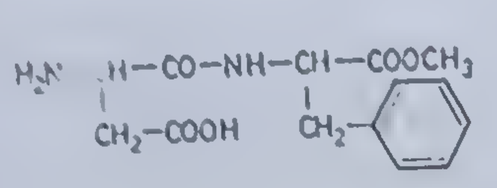
Ciclamatul (*N*-Ciclohexilsulfamatul de sodiu sau calciu M. Sveda, 1937) a dobîndit o importanță comparabilă, sau chiar superioară zaharinei, deși puterea lui de îndulcire este de numai 25—140 ori mai mare decît a zaharozei. Se sintetizează prin *N*-sulfonarea ciclohexilaminei, pe mai multe căi, dintre care redăm în schema 2 varianta de sulfamat de

Ciclamat sare Na

Schema 2

sodiu, utilizată și industrial. Ciclamatul de calciu este o pulbere albă cristalină, cu două molecule de apă de cristalizare, un gram dizolvîndu-se în 4 ml apă. Soluțiile apoase

sînt neutre, iar substanța prezintă o stabilitate și un domeniu extins de compatibilitate cu alte ingrediente ce o face utilă în produse alimentare și de altă natură. În ultimii ani au apărut tendințe de restrîngere a utilizării sale, ca urmare a punerii în evidență a unor efecte toxice ale ciclohexilaminei, în cazul utilizării îndelungate. Mai amintim cercetări recente în clasa e. peptidici, de exemplu esterul metilic al aspartil-fenilalaninei, dar aceștia prezintă o stabilitate moderată în soluții acide, ceea ce le limitează aplicabilitatea practică



esterul metilic al aspartil-fenilalaninei

Tabelul 1

Edulcoranți naturali și sintetici

Nr. crt.	Denumirea	Puterea relativă de îndulcire (zaharoza = 1)
1.	Zaharoză	1
2.	Lactoză	0,4
3.	Maltoză	0,5
4.	D-glucoză	0,6
5.	D-fructoză	1,1
6.	Zahăr invertit	0,7—0,9
7.	Sorbitol	0,5
8.	Manitol	0,7
9.	Glicerină	0,8
10.	Glicină	0,7
11.	Ciclamat de sodiu	30—80
12.	Cloroform	40
13.	Glycyrrhizin	50
14.	Ester metilic al aspartil-fenil alaninei	100—200
15.	*p*-Etoxi-feniluree	70—350
16.	Zaharină sare sodiu	200—700
17.	Neohesperidin dihidrocalconă	2000
18.	5-Nitro-2-propoxi-anilină	4000

EFECT, fenomen care urmează unui alt fenomen (sau ansamblu de fenomene) numit cauză, produs sau determinat în mod necesar de acesta.

E. *ANODIC* v. *Electrometalurgie*.

E. *BATOCROM* este deplasarea maximului unei benzi spre lungimi de undă mai mari (vizibil), iar dacă deplasarea este spre lungimi de undă mai mici, e. se numește *hipsocrom*. E. se produc la spectroscopia în ultraviolet și vizibil, la care energia cuantelor este mai mare decît a celor din spectrul IR. La interacțiunea acestor radiații cu moleculele organice, se produc, în afară de modificările energiei rotatorii și vibratorii, și unele tranziții electronice, adică salturi ale anumitor electroni din moleculă, de pe un nivel energetic inferior, pe un nivel energetic superior. Datorită caracterului mai complex al fenomenului, în spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil, se obțin „benzi late", iar intensitatea absorbției se exprimă prin coeficientul de extincție al absorbției, ε; acesta exprimă relația între cantitatea de radiație absorbită și numărul de molecule întîlnite. Conform legii lui Lambert-Beer, absorbția luminii de către o substanță, la o anumită lungime de undă, este proporțională cu numărul de molecule întîlnite de raza de lumină. Mărirea extincției este denumită e. *hiperecrom* iar micșorarea extincției, e. *hipocrom*.

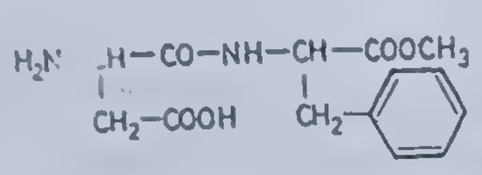
E. *BIOLOGIC AL RADIAȚIILOR NUCLEARE* reprezintă totalitatea urmărilor destructive provocate de interacțiunea radiațiilor nucleare cu materia vie, prin care celulele vii suferă o lezare și o modificare a constituenților chimici, succedată de o deteriorare a funcționalității lor biologice proporțională cu doza de iradiere care, la doze letale, poate determina moartea celulelor. Interacțiunea radiațiilor nucleare cu celulele vii se face simțită în primul rînd ca importanță, al e. lor destructive, în nucleul celulei și apoi în citoplasmă și membrană. Acest fapt este atribuit unor modificări în nucleu prin formare de „goluri" în catenele acizilor ADN și ARN și o aglomerare a cromozomilor urmată de o fragmentare a acestora și eventual dezintegrarea lor, ceea ce conduce în final la moartea celulei.

I. E. biologice ale radiațiilor ionizante asupra microorganismelor. Îndată după ce Roentgen descoperise razele X, o serie de lucrări experimentale au demonstrat capacitatea razelor X de a distruge microorganismele. În acea vreme, e. radiațiilor ionizante asupra microorganismelor era considerat ca fiind „un gen de microdisecție a celulelor vii care în final duce la disociația funcțiilor celulare", în special a funcțiilor de multiplicare și de creștere ale celulei. S-a dovedit experimental că între valoarea dozei de radiații aplicate și inactivarea microorganismelor există o relație exponențială de forma:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kD} \qquad (13)$$

unde N este numărul de microorganisme care au supraviețuit după iradiere, N_0 — numărul inițial de microorganisme aflate la doza zero, k — factor de proporționalitate, D — doza de radiații aplicată. Studii microbiologice elaborate pe această bază au dus la formularea teoriei „țintelor" (a lovirii directe) stabilite de Lea în 1936. În conformitate cu această teorie actualmente este larg răspîndită și adoptată părerea că e. letal al radiațiilor asupra celulelor este atribuit, în primă importanță, depozitării energiei radiațiilor ionizante în structurile critice. Astfel, energia absorbită cauzează ionizări și excitații haotice în moleculele celulei și, de asemenea, în mediul înconjurător, în principal, în cel constînd din apă celulară. Radioliza apei celulare poate produce e. indirecte (secundare) care implică reacții redox cu radicali liberi ce duc la o alterare a unor funcții ale celulei. Studii detaliate efectuate de diferite grupe de cercetători au arătat că ADN este prima țintă a radiației ionizante în procesul de distrugere a macroorganismelor, în așa-zisele condiții de *lovire directă*. Astfel, radiațiile ionizante pot produce degradări fizice și chimice în ADN, inclusiv a componentelor bază (purinică și pirimidinică) și zaharidă. Degradările pot consta, de asemenea, și în ruperea uneia sau ambelor catene ale elicei de zaharidă-fosfat. În acest sens este deja stabilit faptul că degradarea bazelor joacă un rol important în distrugerea microorganismelor indusă de radiații. E. indirecte ale radiațiilor produse de radicalii liberi, ca urmare a iradierii, pot provoca modificații letale sau neletale în componentele celulei, care în consecință sînt responsabile de modificările radiorezistenței sporilor bacteriali. În funcție de locul de atac asupra zaharidei de către radicalii liberi sau a legăturii fosfodiester va fi determinată localizarea și mărimea ruperii catenei precum și natura chimică a grupelor terminale reziduale. Dacă lezarea, provocată de seziunea unei catene singulare sau duble în ADN, rămîne nereparată și dacă refacerea din punct de vedere genetic și fiziologic este deficitară, atunci pentru celulă acest e. poate fi letal. Se presupune că pentru refacerea acestei degradări din celulă, sînt implicate diferite sisteme de enzime ca polimeraza sau ligaza polinucleotidică contribuind la restaurarea integrității catenelor ADN, chiar în absența oricărei sinteze de

sînt neutre, iar substanța prezintă o stabilitate și un domeniu extins de compatibilitate cu alte ingrediente ce o face utilă în produse alimentare și de altă natură. În ultimii ani au apărut tendințe de restrîngere a utilizării sale, ca urmare a punerii în evidență a unor efecte toxice ale ciclohexilaminei, în cazul utilizării îndelungate. Mai amintim cercetări recente în clasa e. peptidici, de exemplu esterul metilic al aspartil-fenilalaninei, dar aceștia prezintă o stabilitate moderată în soluții acide, ceea ce le limitează aplicabilitatea practică



esterul metilic al aspartil-fenilalaninei

Tabelul 1

Edulcoranți naturali și sintetici

Nr. crt.	Denumirea	Puterea relativă de îndulcire (zaharoza = 1)
1.	Zaharoză	1
2.	Lactoză	0,4
3.	Maltoză	0,5
4.	D-glucoză	0,6
5.	D-fructoză	1,1
6.	Zahăr invertit	0,7—0,9
7.	Sorbitol	0,5
8.	Manitol	0,7
9.	Glicerină	0,8
10.	Glicină	0,7
11.	Ciclamat de sodiu	30—80
12.	Cloroform	40
13.	Glycyrrhizin	50
14.	Ester metilic al aspartil-fenil alaninei	100—200
15.	*p*-Etoxi-feniluree	70—350
16.	Zaharină sare sodiu	200—700
17.	Neohesperidin dihidrocalconă	2000
18.	5-Nitro-2-propoxi-anilină	4000

EFECT, fenomen care urmează unui alt fenomen (sau ansamblu de fenomene) numit cauză, produs sau determinat în mod necesar de acesta.

E. *ANODIC* v. *Electrometalurgie.*

E. *BATOCROM* este deplasarea maximului unei benzi spre lungimi de undă mai mari (vizibil), iar dacă deplasarea este spre lungimi de undă mai mici, e. se numește *hipsocrom.* E. se produc la spectroscopia în ultraviolet și vizibil, la care energia cuantelor este mai mare decît a celor din spectrul IR. La interacțiunea acestor radiații cu moleculele organice, se produc, în afară de modificările energiei rotatorii și vibratorii, și unele tranziții electronice, adică salturi ale anumitor electroni din moleculă, de pe un nivel energetic inferior, pe un nivel energetic superior. Datorită caracterului mai complex al fenomenului, în spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil, se obțin „benzi late", iar intensitatea absorbției se exprimă prin coeficientul de extincție al absorbției, ε ; acesta exprimă relația între cantitatea de radiație absorbită și numărul de molecule întîlnite. Conform legii lui Lambert-Beer, absorbția luminii de către o substanță, la o anumită lungime de undă, este proporțională cu numărul de molecule întîlnite de raza de lumină. Mărirea extincției este denumită e. *hiperecrom* iar micșorarea extincției, e. *hipocrom.*

E. *BIOLOGIC AL RADIAȚIILOR NUCLEARE* reprezintă totalitatea urmărilor destructive provocate de interacțiunea radiațiilor nucleare cu materia vie, prin care celulele vii suferă o lezare și o modificare a constituenților chimici, succedată de o deteriorare a funcționalității lor biologice proporțională cu doza de iradiere care, la doze letale, poate determina moartea celulelor. Interacțiunea radiațiilor nucleare cu celulele vii se face simțită în primul rînd ca importanță, al e. lor destructive, în nucleul celulei și apoi în citoplasmă și membrană. Acest fapt este atribuit unor modificări în nucleu prin formare de „goluri" în catenele acizilor ADN și ARN și o aglomerare a cromozomilor urmată de o fragmentare a acestora și eventual dezintegrarea lor, ceea ce conduce în final la moartea celulei.

I. E. biologice ale radiațiilor ionizante asupra microorganismelor. Îndată după ce Roentgen descoperise razele X, o serie de lucrări experimentale au demonstrat capacitatea razelor X de a distruge microorganismele. În acea vreme, e. radiațiilor ionizante asupra microorganismelor era considerat ca fiind „un gen de microdisecție a celulelor vii care în final duce la disociația funcțiilor celulare", în special a funcțiilor de multiplicare și de creștere ale celulei. S-a dovedit experimental că între valoarea dozei de radiații aplicate și inactivarea microorganismelor există o relație exponențială de forma :

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kD} \qquad (13)$$

unde N este numărul de microorganisme care au supraviețuit după iradiere, N_0 — numărul inițial de microorganisme aflate la doza zero, k — factor de proporționalitate, D — doza de radiații aplicată. Studii microbiologice elaborate pe această bază au dus la formularea teoriei „țintelor" (a lovirii directe) stabilite de Lea în 1936. În conformitate cu această teorie actualmente este larg răspîndită și adoptată părerea că e. letal al radiațiilor asupra celulelor este atribuit, în primă importanță, depozitării energiei radiațiilor ionizante în structurile critice. Astfel, energia absorbită cauzează ionizări și excitații haotice în moleculele celulei și, de asemenea, în mediul înconjurător, în principal, în cel constînd din apă celulară. Radioliza apei celulare poate produce e. indirecte (secundare) care implică reacții redox cu radicali liberi ce duc la o alterare a unor funcții ale celulei. Studii detaliate efectuate de diferite grupe de cercetători au arătat că ADN este prima țintă a radiației ionizante în procesul de distrugere a macroorganismelor, în așa-zisele condiții de *lovire directă.* Astfel, radiațiile ionizante pot produce degradări fizice și chimice în ADN, inclusiv a componentelor bază (purinică și pirimidinică) și zaharidă. Degradările pot consta, de asemenea, și în ruperea uneia sau ambelor catene ale elicei de zaharidă-fosfat. În acest sens este deja stabilit faptul că degradarea bazelor joacă un rol important în distrugerea microorganismelor indusă de radiații. E. indirecte ale radiațiilor produse de radicalii liberi, ca urmare a iradierii, pot provoca modificații letale sau neletale în componentele celulei, care în consecință sînt responsabile de modificările radiorezistenței sporilor bacteriali. În funcție de locul de atac asupra zaharidei de către radicalii liberi sau a legăturii fosfodiester va fi determinată localizarea și mărimea ruperii catenei precum și natura chimică a grupelor terminale reziduale. Dacă lezarea, provocată de sciziunea unei catene singulare sau duble în ADN, rămîne nerefăcută și dacă refacerea din punct de vedere genetic și fiziologic este deficitară, atunci pentru celulă acest e. poate fi letal. Se presupune că pentru refacerea acestei degradări din celulă, sînt implicate diferite sisteme de enzime ca polimeraza sau ligaza polinucleotidică contribuind la restaurarea integrității catenelor ADN, chiar în absența oricărei sinteze de

ADN. Refacerea în ADN a catenei singulare rupte poate avea loc de asemenea şi prin mecanismul elastic, adică prin sinteza de proteine postiradiere. Mecanismul de inactivare a microorganismelor prin tratament termic, în comparaţie cu cel prin iradiere cu radiaţii menţionat mai sus, este cu totul diferit. În acest sens s-a precizat că prin tratament termic se produce ruperea legăturilor slabe de hidrogen şi ocazional se pot rupe şi legăturile covalente mai puternice, datorită mişcării browniene intense a moleculelor de apă a mediului şi astfel poate acţiona ca un agent stresant asupra moleculelor biologice prin intensificarea însăşi a stăril lor rotaţionale, vibraţionale şi electronice. Legăturile de hidrogen fiind bazate pe forţe slabe (van der Waals), afectează numai organizarea moleculară şi nu perturbă structura atomică a moleculelor biologice şi a celor ale mediului. Se presupune că inactivarea microorganismelor prin tratament termic se datoreşte în mare măsură unei denaturări a proteinelor în orice tip de moleculă.

Radiorezistenţa microorganismelor şi refacerea ADN bacterial. Este bine stabilit, prin experienţe la scară largă, faptul că condiţiile de iradiere a microorganismelor şi starea lor fiziologică au un rol important care afectează potenţialul de supravieţuire şi astfel rezistenţa lor la radiaţii. În perioada timpurie, conform teoriei „ţintelor", s-a considerat că acţiunea directă a radiaţiei ionizante este principalul e. letal asupra microorganismelor. Cu alte cuvinte, fracţiunea de microorganisme distruse, la o anumită doză de radiaţii, este independentă de concentraţia microorganismelor în mediul respectiv. În acest fel moartea acestora s-ar datora energiei disipate de radiaţii direct numai în populaţia bacteriană şi nu şi prin acţiunea indirectă — adică de disiparea energiei în mediul înconjurător al celulelor bacteriene. În prezent, este pus în evidenţă faptul că e. letal al radiaţiilor ionizante asupra celulelor vii se datorează degradării radiochimice induse în ADN-ul celular, ce include nu numai acţiunea directă a radiaţiilor dar de asemenea şi acţiunea indirectă a radicalilor liberi şi a moleculelor activate care s-au format prin interacţiunea radiaţiei ionizante cu mediul înconjurător al celulei, care poate avea de asemenea o contribuţie importantă în distrugerea microorganismelor. Factorii care pot influenţa e. indirecte ale radiaţiilor ionizante asupra microorganismelor precum şi e. directe asupra letalităţii celulelor sînt următorii :

a) Condiţiile ambiente de iradiere, care pot include : — compoziţia chimică a mediului iradiat, inclusiv agenţii protectori ori de sensibilizare sau natura fazei gazoase ; — starea fizică a mediului bacterial iradiat (stare solidă, lichidă, soluţie apoasă sau neapoasă) ; — temperatura ; — activitatea apei ori gradul de hidratare.

b) Natura şi tipul radiaţiei (radiaţie gamma, beta etc.) energia lor, transferul liniar de energie — LET).

c) Proprietatea intrinsecă a ADN-ului referitor la sensibilitatea lui faţă de doza de radiaţii aplicată.

d) Capacitatea microorganismelor de a se reface după degradarea radiolitică, inclusiv influenţa factorilor chimici, fiziologici şi genetici referitori la procesele de refacere. Prezenţa în mediul iradiat a diferitelor substanţe chimice ce au rol de protectori sau sensibilizatori poate influenţa pozitiv sau negativ asupra rezistenţei la radiaţii a microorganismelor. Adaosul în mediul de iradiere a unor substanţe captatoare de radicali liberi va creşte rezistenţa microorganismelor la radiaţii, pe cînd introducerea de sensibilizatori va micşora rata de supravieţuire. Astfel, celulele iradiate în condiţii aerobiotice vor suferi mai multe schimbări chimice şi biologice decît cele iradiate în condiţii anoxice, primele devenind mult mai sensibile la radiaţii. Atomii ori moleculele de oxigen, împreună cu radicalii liberi formaţi ca rezultat al radiolizei apei au o influenţă negativă asupra radiosensibilităţii ADN în mediile apoase iradiate. E. se presupune a fi rezultatul degradării determinate de sciziunea elicei (elicoidului mono- sau bicatenar) ADN a microorganismelor. Atomii sau moleculele de oxigen, alături de radicalii liberi rezultaţi din radioliza apei, exercită o influenţă negativă, în mediul apos iradiat, asupra radiostabilităţii ADN. De exemplu, acest e. este de cca 5 ori mai mare în timusul de viţel iradiat în condiţii aerobiotice (comparaţia se face la doza de energie absorbită egală cu 100 eV), decît în condiţii anoxice, dar nu s-a observat vreo diferenţă esenţială, între aceste e. în cazul bacteriofagilor T_7 şi T_3 ai ADN. Oxigenul poate acţiona în cel puţin două moduri, unul fiind acela de creştere a eficienţei radiaţiilor şi astfel să determine o scădere a înmulţirii sau formării de colonii de microorganisme. Al doilea mod de acţiune este acela cînd oxigenul este introdus în mediul respectiv, după o iradiere în condiţii anoxice. În acest caz, oxigenul poate să se combine cu speciile chimice active, în special cu radicali liberi produşi de radiaţii în mediul celular înconjurător şi să formeze complecşi care pot fi compuşi letali pentru celulele vii. Adaosul de oxizi de azot în atmosferă de iradiere elimină efectul oxigenului. Temperatura este un factor important. Astfel, s-a observat o micşorare a sensibilităţii la radiaţiile X a microorganismelor *E. coli*, atribuită influenţei temperaturii asupra difuziei radicalilor liberi, cînd iradierea s-a făcut la temperatură sub punctul de îngheţare. În general, este recunoscut faptul că microorganismele vegetative sînt mult mai rezistente la radiaţii, fiind astfel protejate cînd acestea sînt iradiate la temperaturi joase în stare congelată. Astfel tulpinele de *C. botulinum* pentru inactivarea lor necesită o doză mai mare de radiaţii cînd sînt iradiate la temperaturi situate între +25 şi −196°C decît atunci cînd iradierea se face la +65°C. Un e. sporocidal şi mai mare al radiaţiilor asupra tulpinei *C. botulinum* are loc la +95°C. Trecerea de la starea solidă (îngheţată) la cea lichidă în soluţii apoase a scos în evidenţă o scădere remarcabilă a rezistenţei la radiaţii a sporilor bacteriali în jur de 0°C, atribuită unei schimbări considerabile a vitezei de difuzie a radicalilor liberi induşi de radiaţii. Prin creşterea temperaturii peste 0°C, pînă la aproximativ 45°C, pot avea loc procese de radioprotecţie care contribuie la creşterea rezistenţei sporilor. Combinaţia ambelor e., adică cel al temperaturii cu cea a radiaţiilor, are o importanţă practică, fiind folosită la scară industrială în tehnologia de sterilizare a farmaceuticelor şi a produselor medicale. De asemenea, combinaţia iradierii cu ultraviolete cu iradierea gamma, ca o fază preliminară, are un e. pozitiv pentru scăderea rezistenţei la radiaţii a microorganismelor. Referitor la procesul de reparare a leziunii provocată de radiaţii în ADN-ul bacterial s-a determinat că acesta este dependent de condiţiile ambiente şi de agenţii chimici şi că există mai multe tipuri de procese de reparare. Experienţele făcute pe tulpini de *E. coli K—12* au arătat că sînt posibile trei clase majore a proceselor de reparare : Refacerea completă după o doză de 15—20 krad ce are loc în decurs de 40—60 min, într-un mediu cu creştere minimală, la temperatura de 37°C, este cunoscută sub denumirea de refacere de tipul III. În general, refacerea de tipul II apare complementar tipului III de refacere şi, ca urmare, o suprapunere (interpătrundere) a e. acestora nu este exclusă. Tipul II de refacere a fost pus în evidenţă prin comportarea polimerazelor I, II şi III fiind caracterizate prin aceea că includ toate procesele de refacere care pot avea loc în soluţia tampon, după terminarea refacerii de tipul I (timp de înjumătăţire 1—2 min şi la temperatura de 23—37°C). În refacerea de tip II s-a scos în evidenţă rolul principal al polimerazei I ADN, ca fiind o enzimă cheie, pe cînd polimerazele II şi III ADN au un rol secundar, în special în ceea ce priveşte supravieţuirea celulelor vii după impactul cu radiaţiile. Tipul I de refacere este un proces rapid, fiind definit ca o sumă a proceselor de refacere ce au loc imediat după iradiere. Acest tip de refacere este specific ruperilor de catene produse în ADN monocatenare anoxice şi nu necesită polimeraza I ADN sau condiţii de cultură, dat fiind că această refacere are loc chiar la 0°C în soluţii tamponate şi este finalizată în decurs de 1—2 min. Din datele experimentale mai rezultă că oxigenul poate avea un rol negativ asupra procesului de refacere 1 şi mai puţin asupra celui de tip II

și III, după iradierea celulelor cu radiații X. De asemenea, rezultă că inhibitorii chimici ai procesului de refacere a celulei pot avea un rol ambiguu, adică atît ca inhibitori ai sintezei ADN, cît și ca inhibitori ai sintezei de proteine sau de substanțe pentru fosforilarea oxidativă necuplată. Pe de altă parte aceștia pot avea un rol, în anumite circumstanțe de radioprotecție a celulei. Asupra rezistenței microorganismelor la iradiere pot avea influență, în sensul reducerii rezistenței, conținutul de apă din mediul în care acestea sînt iradiate. Iradierea microorganismelor în stare uscată duce la creșterea rezistenței, deci la un procent mai mare de supraviețuire, decît atunci cînd sînt iradiate în mediu apos. În mediu apos, datorită radiolizei apei, se formează produși de radioliză ce cuprind specii foarte reactive, care deteriorează rapid componentele chimice ale celulei vii.

II. **E. biologice ale radiațiilor nucleare asupra organismului uman.** Din punct de vedere al perioadei lor de apariție, a simptomelor, după iradiere, cînd acestea pot fi clinic detectate, se grupează în: e. *timpurii*, care pot apărea în decurs de cîteva ore pînă la cîteva săptămîni, și e. *întîrziate*, care apar după cîteva luni pînă la cîțiva ani de la momentul iradierii. Perioada de latență depinde, în primul rînd, de doza de iradiere și, în al doilea rînd, de caracterul biologic al simptomului. De exemplu, un anumit grad de eritem la piele se poate produce după trei săptămîni de la o expunere la o doză de radiații de cîteva sute de roentgen (R) sau după cîteva zile la o expunere la doza mai mare de 1000 R (v. tabelul 1; 1R = $= \frac{1}{100}$ Joule/kg = 100 erg/g țesut biologic). Părți individuale ale organismului uman pot suporta doze de iradiere mai mari decît cele menționate, ceea ce permite radioterapia unor maladii.

E. *biologice acute*. La indivizii iradiați la doze mari și cu debitul dozei de cîțiva rad/h, după un anumit timp pot apărea simptome patologice care, în final, definesc „boala de radiații". Această maladie apare sub forma unui sindrom acut de radiații, ca urmare a unei iradieri a întregului organism la o doză absorbită de cca 100 rad (cînd este vorba de iradierea țesutului biologic doza absorbită echivalentă se exprimă în unități speciale *rem*, iar în sistem SI în sievert, Sv; 1 Sv = = 100 rem; pentru obținerea dozei în rem, doza absorbită (rad) se înmulțește cu factorul de calitate al radiației respective (pentru radiațiile γ, X, β^-, β^+, acesta este 1; pentru neutroni 2—5, pentru protoni 10, iar pentru radiații α este 20) și cu factorul de distribuție care pentru radiațiile: X, γ, β^-, β^+ este 1, pentru neutroni și atomi de recul este 20, iar pentru particulele α este 10). Unele simptome definite (semne aparente) pot apare la această doză chiar în decurs de cîteva minute pînă la 60 zile de la iradiere. De obicei *maladia de radiații*, în principal, este cauzată de iradierea externă cu radiații γ, raze X și neutroni. Iradierea cu particule α și β exercită un efect similar numai cînd cantități mai mari de radioizotopi α și β au pătruns în organism și s-au localizat

Tabelul 1

Denumirea unității	Simbol	Unitate de măsură pentru:	Echivalențe
Roentgen	R	Doza de expunere la radiații X și γ (special)	1R = 258 $\mu C \cdot kg^{-1}$ = 1 u.e.s/cm^3 aer = 1 u.e.s/0,001293 g aer
Gray	Gy	Doza absorbită în sistem SI	1Gy = 1 J/kg = 100 rad
rad	rad	Doza absorbită (special)	1 rad = $\frac{1}{100}$ Gy = $\frac{1}{100}$ J/kg = 100 erg/g. țesut biologic
Bequerel	Bq	Activitatea în sistem SI	1Bq = 27,027 pCi = 1 dezintegrare/s
Curie	Ci	Activitate (special)	1Ci = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări/s = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq
MeV	MeV	Energia (radiațiilor)	1MeV = $1{,}602 \cdot 10^{-13}$ J = $1{,}602 \cdot 10^{-13}$ kg·Gy = $1{,}602 \cdot 10^{-3}$ g·rad = $1{,}602 \cdot 10^{-6}$ erg
Coulomb/kg	$C \cdot kg^{-1}$	Expunere la radiații X și γ	Doza absorbită corespunzătoare la expunere de 1$C \cdot kg^{-1}$ este: în aer = D_a = 33,7 Gy în țesut biologic D_a = 36,4 Gy (Co—60)

= 1 μC/kg = 1 u.e.s/0,001293 g aer). E. *biologice* care se referă la organismul iradiat se numesc e. *biologice somatice*, iar cele care se referă la descendenți — e. *biologice genetice*. Așa cum s-a descris referitor la rezistența microorganismelor la radiații, în aceeași manieră diferite organisme umane comportă o rezistență diferită la radiații. În acest sens e. biologice letale (radiosensibilitatea) se exprimă prin doza letală la care 50% din subiecții iradiați pe întreg corpul supraviețuiesc după 30 zile de la iradiere, notată cu $I.D_{50/30}$. La om $I.D_{50}$ este de circa 400—500 rad, pe cînd la unele animale aceasta variază, de exemplu, la cobai $I.D_{50}$ este de aproximativ 400 rad și de 800 rad la șoareci (1 rad = $\frac{1}{100}$ Gray = în organele critice. Datorită capacității lor de ionizare mai mare decît a radiațiilor electromagnetice, radiațiile α și β^-, β^+, prin iradierea internă ce o produc în organele critice (țintă) acestea, în timp, pot cauza, de asemenea maladia de radiații. La sfîrșitul perioadei latente, în maladia acută după simptomele inițiale: lipsă de apetit, oboseală, vomă, apar simptomele caracteristice acestei maladii; distrugerea măduvei, deteriorarea tractului gastrointestinal asociată cu diaree, vomă și hemoragie, lezarea sistemului nervos central, depilarea organismului, radiodermatite, sterilitate sexuală și moarte timpurie (v. tabelul 2). Printre organele și componentele organismului uman care sînt mai radiosensibile și suferă o lezare avansată prin iradiere la doze absorbite de peste 100 rad menționăm următoarele:

Tabelul 2

Efecte biologice probabile ca rezultat al iradierii întregului organism

Doză joasă		Doză medie		Doză semiletală	Doză letală
0—25 rem	50 rem	100 rem	200 rem	400 rem	600 rem
Nu există efecte clinice detectabile. Probabil nu sînt efecte întîrziate	Modificări uşoare tranziente ale sîngelui. Nu sînt alte efecte detectabile clinic. Sînt posibile efecte întîrziate, dar sînt foarte improbabile efecte serioase individuale	Greaţă şi oboseală cu vomă posibilă. Modificări marcante în sînge cu recuperare întîrziată. Se aşteaptă o scurtare a vieţii	Greaţă şi vomă în primele 24 h. Urmează o perioadă latentă de ~1 săptămînă urmată de o pierdere a părului, a poftei de mîncare, slăbire generală şi alte simptome ca diaree şi gît inflamat. Posibilă moartea în 2—6 săptămîni la o mică parte din indivizii expuşi la radiaţii. Este posibilă o recuperare dar indivizii recuperaţi vor avea o sănătate şubredă, cu numeroase infecţii ori stări complicate	Greaţă şi vomă în decurs de 1—2 h de la iradiere. După o perioadă latentă, de aproximativ 1 săptămînă, începe depilarea organismului, pierderea apetitului şi o slăbire generală acompaniată de febră. Apar inflamaţii severe în gură şi gît, mai ales în săptămîna a 3-a. Simptome ca : paloare, diaree, curgerea sîngelui din nas şi o epuizare rapidă apar în săptămîna a 4-a. La unii indivizi apare moartea în decurs de 2—6 săptămîni, probabil pînă la 50% din indivizii iradiaţi	Greaţă şi vomă în decurs de 1—2 h de la iradiere. Urmează o scurtă perioadă latentă urmată de simptome ca : diaree, vomă, inflamaţii în gură şi gît în cursul primei săptămîni. Febră, epuizare rapidă şi apar cazuri mortale timpurii urmată apoi de moartea tuturor indivizilor iradiaţi după a doua săptămînă

1. *Ţesuturile limfatic şi hematopoetic* sînt printre cele mai radiosensibile părţi ale organismului uman (şi de asemenea la animalele mamifere) dat fiind că în acestea se formează limfocitele care trec în sînge şi devin componente ale grupei corpusculare sanguine. S-a observat că şi la doze mici de iradiere, în unele cazuri, numărul limfocitelor formate scade temporar. La doze mai mari, ţesuturile limfatice sistează de a fi active iar numărul limfocitelor în sîngele periferial scade rapid. Durata şi intensitatea scăderii numărului de limfocite depinde de doza de iradiere şi de debitul acesteia. Măduva osoasă, în care se formează globulele roşii şi leucocitele, este cea mai sensibilă la e. radiaţiilor. În special cele mai expuse şi sensibile la lezarea radiativă sînt celulele sangvine imature, care se află în curs de formare şi care sînt cu atît mai lezabile cu cît sînt mai tinere, adică mai la începutul dezvoltării lor. Chiar la doze mici de radiaţii are loc o *încetinire a multiplicării globulelor roşii şi, de asemenea, a celor albe*. La doze mai mari are loc e. destructiv al măduvei osoase care duce la depopularea completă a acesteia, reducîndu-şi substanţial activitatea chiar din prima sau a doua săptămînă de la momentul iradierii. La începutul perioadei, imediat după iradiere, se observă o scurtă perioadă de leucocitoză cauzată de liberarea accelerată din măduvă a leucocitelor, după care urmează scăderea bruscă a numărului de leucocite, care este proporţională cu doza de expunere la radiaţii acumulată în organism. Euzinofilele, de asemenea, suferă o scădere a numărului lor, dar panta de scădere este mai puţin accentuată şi scăderea este pronunţată doar la doze mai mari. Reticulocitele, la fel, suferă o scădere mai lentă a numărului lor şi o creştere a acestuia în prima perioadă, ca urmare a unor tratamente intensive de recuperare, ceea ce indică situaţia că organismul iradiat este recuperabil. Globulele roşii sînt ceva mai rezistente la iradiere decît alte componente ale sîngelui, ceea ce confirmă faptul că o anemie pronunţată intervine numai după două sau patru săptămîni de la iradierea la o doză apreciabilă de peste 50 rad.

2. *Sistemul gastro-intestinal* este afectat de doze, chiar mici, de radiaţii prin aceea că se reduce secreţia de enzime precum şi motilitatea intestinului iar la doze mai mari se pot produce ulceraţii ale mucoasei intestinelor. În aceste situaţii bacteriile intestinale pot penetra mai uşor peretele intestinului, trecînd în sînge, de unde se localizează în anumite ţesuturi, provocînd stări septice. Modificările funcţionale pronunţate în sistemul gastro-intestinal sînt semnale ale instalării în organism a maladiei de radiaţii. Acelcaşi e. se produc în tractul gastro-intestinal şi în cazul cînd în organism, accidental, au fost introduse cantităţi apreciabile de substanţe radioactive prin ingerare sau alte căi, ca de exemplu experienţe greşite sau răniri (iradiere şi contaminare internă).

3. *Pielea* este prima care suferă impactul cu radiaţiile la iradierea externă. În funcţie de valoarea dozei absorbite, pielea este lezată (distrusă) într-o măsură mai mică sau mai mare, producînd radiodermatite acute sau cronice. În acest sens se deosebesc trei forme de radiodermatite : a) radiodermatită eritematoasă (*radiodermatitis erythematosa*), care se manifestă la început prin înroşirea pielii, după patru pînă la şapte zile de la iradiere. După cca trei pînă la patru săptămîni pielea, în multe cazuri, îşi recapătă culoarea normală, dar începe căderea părului de pe părţile iradiate (cap, barbă etc.). Depilarea este unul din simptomele cele mai evidente, chiar la doze mai mici sub 100 rad. S-au observat cazuri cînd, chiar la doze de circa 200 rad, la iradierea cu radiaţii moi (radiaţii β şi γ de energii mici), după cîteva luni a început să recrească părul. La doze mari, peste 1000 rad, depilarea devine permanentă şi completă ; b) *radiodermatitis bullosa* care se produce la doze mari şi se observă începînd cu ziua a doua sau a cincea şi care se manifestă printr-o colorare în violet-închis cu băşici pline de lichid, similare cu cele provocate de arsuri sau opărituri, fiind dureroase. După 2—3 săptămîni începe căderea părului care este ireversibilă şi permanentă. Vindecarea este lentă şi pielea rămîne uscată, albicioasă, străbătută de vase sangvine de culoare roşie-deschisă ; c) *radiodermatitis escharlotica*, produsă la doze mari, caracterizată printr-o înroşire a pielii în mai puţin de 2—3 zile. Are loc o ulceraţie de profunzime, asociată cu dureri şi abcese. Vindecarea este foarte lentă şi deficientă, iar glandele sebacee şi

sudorifice sînt complet distruse. Radiodermatitele cronice se produc chiar la doze mai mici (mai mari de cîteva ori decît doza maximă permisă) la persoanele care lucrează timp îndelungat cu substanţe radioactive, mai ales la mîini, cazuri în care pielea devine uscată, roşie-violacee, cade părul de pe cap şi barbă şi se formează keratoze urmate de ulceraţii şi singerări şi epitelioame.

4. *Gonadele*, în general glandele sexuale, sînt foarte sensibile la radiaţii (mai ales cele bărbăteşti, care sînt mai vulnerabile decît cele feminine). La doze mici (sub 25 rad) la iradieri locale sau ale întregului organism, incluzînd testiculele, se observă o scădere detectabilă a numărului spermatozoizilor, iar la doze de cca 250 rad se poate produce o sterilitate temporară pentru cel puţin 1—2 ani. Sterilitatea totală şi permanentă se produce la bărbaţi la doze de aproximativ 600 rad şi la femei la circa 800 rad. În ceea ce priveşte dezvoltarea embrionului şi a fetusului, în cazul iradierii lor pot apărea anormalităţi la nou-născuţii respectivi, prin apariţia de microcefalii cu implicaţii congenitale. Astfel de modificări se produc chiar la doze de cîteva zeci de rad, atunci cînd femeile gravide sînt iradiate în primele zile ale gestaţiei. De asemenea, în cazul unor tratamente sau diagnostice, însoţite de introducerea în organism a unor substanţe radioactive, la femeile gravide pot apare complicaţii în dezvoltarea fetusului, deoarece prin placentă se poate transmite acestuia o mică parte din substanţele radioactive administrate, suficientă pentru a produce un e. similar ca de *„iradiere a întregului organism"* la fetus.

5. *Scheletul*. La animalele şi oamenii iradiaţi s-au observat modificări în structura oaselor. La indivizii tineri aceste modificări constau în oprirea procesului de osificare şi de creştere (la doze de ordinul a 100 rad) şi chiar de necrozare a oaselor (la doze de cîteva mii de rad) şi de apariţie a tumorilor. De asemenea, anumite tratamente cu radiaţii X (radioterapie) excesive sau cu substanţe radioactive care pot fi incorporate în oase există o probabilitate mare de apariţie a tumorilor maligne.

6. *Sistemul nervos* este mai rezistent la radiaţii, aşa se crede cel puţin la nivelul cunoştinţelor actuale. Totuşi, unele experienţe minuţioase pe animale au demonstrat că la iradiere, chiar cu doze mici, au putut fi detectate modificări ca, de exemplu, scăderea gradului de excitabilitate şi a reflexelor condiţionate. La doze mari de expunere la radiaţii, de cca 300—400 R, s-au înregistrat modificări în encefalogramele animalelor iradiate, persistente în decurs de o săptămînă.

7. *Modificări în mecanismul imunologic* se pot produce atît prin iradieri externe cît şi interne. Astfel, la doze mici şi medii de radiaţii, datorită incorporării de substanţe radioactive în celulele sistemului reticulo-endotelial, se poate produce o inhibiţie a funcţiei imunologice a acestor celule. Experienţele pe maimuţe au demonstrat că o doză de expunere la radiaţii de aproximativ 400 R a provocat o suprimare temporară a capacităţii de producere de anticorpi, atunci cînd iradierea s-a făcut cu 24 h înaintea începutului de imunizare. Acest e. se produce numai parţial la animalele care au fost imunizate înainte de iradiere.

8. *Alte organe*. Cristalinul ochilor este foarte sensibil la radiaţii. S-a constatat că doze de 15—30 rad de radiaţii X sau de 1 rad la iradierea cu neutroni pot produce opacizarea cristalinului la şoareci. La om, iradieri în doze pînă la 200—400 rad pot iniţia conjunctivite temporare, iar o doză de expunere la radiaţii de circa 2000 R pot distruge retina la maimuţe. Sistemul vascular suferă la iradiere modificări în structura vaselor sanguine, datorită schimbărilor morfologice produse în pereţii vaselor, manifestate prin perturbaţii ale circulaţiei sanguine şi apariţia de necroze; de asemenea are loc concomitent o modificare avansată a permeabilităţii vaselor sanguine. Glandele endocrine, mai ales tiroida, sînt destul de rezistente la radiaţii. Modificări histologice ale tiroidei de cîine s-au observat numai la doze mari de expunere, de cca 10 000 R. Acest fapt este avantajos folosit în medicina nucleară pentru tratamentul şi diagnosticul bolilor tiroidei la om. În acest scop trebuie a se respecta doza maximă permisă (v. tabelul 3).

Tabelul 3

Nr. crt.	Denumirea organului iradiat	Doza maximă permisă rem/an	
		Individuală	Populaţie
1	Întreg organismul	5,0	0,5
2	Oricare organ singular, cu excepţia gonadelor, măduvei, oaselor, tiroidei şi pielii	15,0	1,5
3	Cristalinul ochilor	15,0	1,5
4	Oase, tiroida, pielea pe întreg corpul	30,0	3,0
5	Mîinile, antebraţele, picioarele	75,0	7,5
6	Gonadele, măduva	0,5	0,5

Obs.: La copiii sub vîrsta de 16 ani iradierea tiroidei este limitată la doza maximă de 1,5 rem/an.

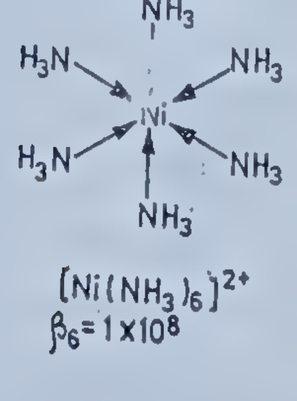
E. *biologice cronice şi întîrziate*. Se consideră a fi acelea care apar după multe luni şi ani de la iradiere. Ele se pot clasifica în două categorii; e. cauzate de o iradiere cronică la doze mici şi e. cauzate de o iradiere acută şi care apar după o anumită perioadă de la iradiere. Una din caracteristicile e. întîrziat este aceea de scurtare a duratei de viaţă. Se ştie că o iradiere parţială a organismului, chiar la o doză mai mare, produce o scurtare mai mică a duratei vieţii decît o iradiere a întregului organism la doze mai mici. Astfel un număr egal de şoareci iradiaţi pe întregul organism (la doza de expunere de 530 R) au avut o durată de viaţă de numai 582 zile, pe cînd cei iradiaţi pe jumătate corpul, la o doză şi mai mare, de 720 R, au trăit 646 zile. Este foarte dificil de trasat o linie separatoare între e. iradierii cronice şi a celei acute, de a demarca unde se sfîrşesc unele şi unde încep celelalte. De exemplu, bolile de piele — radiodermatitele, apar în ambele cazuri, la fel atrofierea, depilarea, hiperkeratoza, scleroza vasculară etc. Nefroscleroza şi hipertensiunea pot apărea ca urmare a unei iradieri a regiunii renale, acute dar şi cronice. Iradierea intensivă a pulmonilor cauzează progresiv o fibroză cu modificări aterosclerotice. Unele e. ca modificările degenerative ale vaselor sangvine împreună cu distrugerea celulelor parenchimului sînt caracteristice e. întîrziate cauzate de iradieri locale. Iradierea continuă a întregului organism la doza de 0,5 rad/zi nu produce e. detectabile de scurtare a duratei vieţii la lotul de animale iradiate, faţă de cel neiradiat. E. întîrziate s-au observat, de asemenea, în funcţionarea organelor hematopoetice, prin apariţia anemiei aplastice şi a pancitopeniei. Printre e. biologice cronice se numără şi cele genetice, care pot apărea chiar la doze mici, sub formă de mutaţii genetice. Acestea se caracterizează prin următoarele: a) mutaţiile produse devin permanente, nefiind reversibile decît cu o probabilitate foarte mică; b) marea majoritate a acestor mutaţii sînt dăunătoare; c) deoarece, pînă în prezent, nu există un anumit prag determinat al dozei de radiaţii peste care se produc mutaţii genetice, înseamnă că, din punct de vedere statistic, se admite o probabilitate, fie cît de mică, ca orice radiaţie care are impact cu nucleul celulei, poate produce o mutaţie; d) dozele mici, avînd efecte cumulative, pot produce e. întîrziate în descendenţi peste cîteva generaţii; e) la doze de 10—100 rad se consideră că se dublează probabilitatea apariţiei de mutaţii genetice la om. Unul din e. cronice ale iradierii îl constituie carcinogeneza, fiind întîlnite

cu o frecvență crescută cazurile de cancer al pielii mai ales printre persoanele care lucrează cu radiații X (radiologii). De asemenea, leucemia se poate produce după perioade mari de timp de la iradiere, la doze cuprinse între 100 și 900 rad. Apariția leucemiei poate fi cauzată nu numai de iradierea cu radiații nucleare, ci și de mulți alți factori, dar incidența ei este mai mare la persoanele iradiate, fapt constatat la supraviețuitorii bombardamentului atomic de la Hiroshima și Nagasaki. La fel s-a observat și o incidență crescută de cancer al tiroidei la persoanele care au urmat un tratament terapeutic de iradiere a regiunii tiroidei, în copilărie. Domeniul dozei de iradiere, la care se pot produce astfel de e. în tiroidă este de 100—300 rad. În anumite condiții s-a constatat că doze mici de cîțiva rad pot produce ulterior tumori maligne mai ales la persoanele tinere.

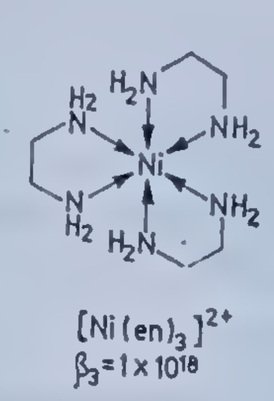
Bibl.: IAEA. Proc. Seminar, *Population Dose Evaluation and Standards for Man and his Environment*, IAEA, Vienna, 1973; IAEA, Proc. Symp., *Biological Effects of Neutron Irradiation*, I.AEA, Vienna, 1974; Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A., T., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Compuși marcați și radiofarmaceutice u aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979; Idem, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, Wiley, Chichester, New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1988.

E. *CAPTODATIV* v. *Cartodativ, efect ~*

E. *CHELATIC* reprezintă stabilizarea combinațiilor coordinative prin atașarea bidentată sau polidentată (prin doi sau mai mulți atomi donori) a unui ligand la un metal, cu formarea unui ciclu chelatic. **E.** *chelatic* se manifestă prin faptul că liganzii chelatici formează complecși mult mai stabili decît analogii lor monodentați care se coordinează prin același atom donor și se datorește creșterii mai mari a entropiei în procesul de coordinare a liganzilor polidentați decît la coordinarea ligandului monodentat. **E.** *chelatic* se poate ilustra prin compararea constantelor de stabilitate β ale nichelului cu amoniacul și etilendiamina, cînd se observă o creștere cu 10 ordine de mărime a stabilității datorită formării ciclurilor chelatice:



$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
$\beta_6 = 1 \times 10^8$



$[Ni(en)_3]^{2+}$
$\beta_3 = 1 \times 10^{18}$

Formarea unui număr mare de cicluri chelatice mărește mult stabilitatea complecșilor prin e. *chelatic.*:

$\beta_2 = 6 \times 10^4$

$\beta_1 = 5 \times 10^7$

$\beta_1 = 6 \times 10^{10}$

$\beta_1 = 2 \times 10^{14}$

Datorită acestui fapt, liganzii capabili să închidă mai multe cicluri chelatice, de exemplu acidul etilendiaminтetraacetic (EDTA), formează complecși deosebit de stabili cu numeroși ioni metalici. V. și *Chelați metalici, EDTA.*

E. *CHIMICE ASOCIATE REACȚIILOR NUCLEARE* sînt e. chimice cauzate de atomii de recul rezultați din reacțiile nucleare care au loc prin captarea unui neutron, a unei particule încărcate (proton, electron, ioni grei etc.) sau ca urmare a interacțiunii radiațiilor electromagnetice cu nucleele atomilor și a moleculelor din produsele și materialele supuse iradierii cu radiații X și fotoni gamma de energii înalte. Aceste e. au fost observate și interpretate pentru prima dată de Szillard și Chalmers, în 1934, purtînd ulterior numele acestor savanți (v. *Atomi de recul*). Din punct de vedere al reacției nucleare e. *chimice* se pot clasifica astfel:

a) **E. chimice de tip** (n, γ). Iradierea cu neutroni termici a unei substanțe organice sau anorganice poate conduce la o reacție de captură a neutronului, însoțită de eliberarea energiei de legătură a acestuia cu nucleul atomului captator z_M care devine izotopul ^{z+1}M. Energia este eliberată sub formă de cuante gamma și o parte este cheltuită pentru transformări chimice ale atomilor substanței iradiate cu neutroni, după cum se poate observa din schema următoare:

$$RM + {}_0^1n \Rightarrow RM^* \rightarrow M^* + \dot{R} + \gamma_1 + \gamma_2 \qquad (1)$$

care ne indică mecanismul de reacție prin care captarea neutronului de către elementul M duce la formarea nucleului compus M* în stare de excitație. Prin trecerea lui la starea fundamentală are loc o emisie de energie sub formă de cuante gamma. Deoarece energia de recul (v. *Atomi de recul*) poate fi în majoritatea reacțiilor mai mare decît energia legăturii chimice are loc ruperea legăturii chimice R — M* și formarea unui atom de recul M* (în stare excitată, denumit impropriu „fierbinte") și a unui radical $\dot{R}$ cu o înaltă reactivitate chimică. O parte dintre radicalii $\dot{R}$ se recombină instantaneu cu alte molecule sau atomi (ori cu radicali de aceeași origine sau de altă natură), iar alții pot rămîne un timp în stare liberă, necombinați. Reactivitatea mare a acestor radicali se explică prin faptul că ei provin din nuclee compuse prin dezexcitarea lor și că energia de excitare E_{ex} este de zeci și sute de mii de ori mai mare decît energia legăturii chimice, așa cum se vede din datele din tabelul 1. Energia de recul a atomilor radioactivi obținuți prin reacții nucleare (*n*, γ) variază, în funcție de masa atomilor respectivi și de energia cuantelor gamma rezultate din aceleași reacții, de la 0,02 pînă la peste 2000 eV. Energia legăturii chimice este în medie doar de 2—5 eV. Astfel se deduce că atomii de recul, posedînd energii suficient de mari, pot să rupă legătura lor chimică cu alți atomi din moleculă și să iasă din aceasta, ori să rămînă pe loc, formînd noi specii de grupări atomice și moleculare, datorită recombinării lor cu atomii sau moleculele vecine. Energia de excitație a unei molecule care a suferit un act de recul atomic se calculează conform formulei (2):

$$E_{ex} + E - \frac{(M + M_R)v^2}{2} = E\frac{M_R}{M + M_R} \qquad (2)$$

Tabelul 1

Reacția nucleară	E_{ex} a nucleului compus MeV	Numărul mediu al cuantelor emise de nucleul compus	Atomul de recul X	E MeV	HX		C_2H_5X	
					E_1 eV	E_r eV	E_1 eV	E_r eV
$^{35}Cl(n,\gamma)\ ^{36}Cl$	9,8	3,1	Cl	6,2	4,4	14,5	3,1	235
$^{55}Mn(n,\gamma)\ ^{56}Mn$	8,9	2,6	Br	5,1	3,7	2,2	2,6	45
$^{55}Fe(n,\gamma)\ ^{56}Fe$	7,8	1,7	I	4,8	3,0	0,8	2,0	18
$^{197}Au(n,\gamma)\ ^{198}Au$	7,3	3,5						
$^{198}Hg(n,\gamma)\ ^{199}Hg$	7,1	3,3						
$^{109}Ag(n,\gamma)\ ^{110}Ag$	6,5	2,9						

Notă: E_1 — energia legăturii chimice, eV
E_r — energia consumată pentru ruperea legăturii chimice, eV

în care E este energia de recul $\left(E = \frac{M^2V^2}{2M}\right)$; M — masa atomului de recul; M_R — masa moleculei radical (din care s-a desprins atomul de recul); v — viteza de mișcare a moleculei; V — viteza de mișcare a atomului de recul. Din formulele (1) și (2) se poate observa că pentru ruperea legăturilor chimice se consumă numai o parte din energia de excitație a moleculei, sau toată, în funcție de următoarele situații: cînd $M_R \gg M$ adică $E_{ex} = E$, întreaga energie de recul E poate fi consumată pentru ruperea legăturilor chimice; cînd $M_R = M$, numai aproximativ 1/2 din E_{ex} se cheltuiește pentru ruperea legăturilor chimice; cînd $M_R \ll M$, adică E_{ex} este aproape de zero, întreaga energie de recul se transformă în energie cinetică a moleculei și ca atare nu poate avea loc ruperea legăturilor chimice. Astfel de e. chimice se observă, de exemplu, la iradierea cu neutroni termici a halogenurilor și hidrurilor unor metale grele. Imediat după formarea lor, atomii de recul suferă printr-o serie de ciocniri cu atomii și moleculele din vecinătate o pierdere de energie, astfel încît de la energii de sute și mii de eV ajung la energii mici de ordinul a zecilor de eV (energii termice și epitermice). Procesele chimice pe care acești atomi „fierbinți" le pot iniția și produce sînt: reacții de substituție, redox, electroni solvatați, e. izotopic etc. În domeniul de energii epitermice (cuprinse între 1 eV și 25 eV) ale atomilor de recul, aceștia pot produce e. chimice de substituție a atomilor de hidrogen, de exemplu din derivații halogenați ai benzenului sau ai unor hidrocarburi menționați în tabelul 2. Energia consumată pentru e. de substituție este de 2—3 ori mai mare decît energia de legătură a hidrogenului în moleculă. Astfel considerînd că energia de legătură a atomului de hidrogen C—H este de 3eV, atunci pentru ruperea acestor legături de către un atom de recul, de exemplu brom-82, acesta trebuie să posede o energie de excitație mult mai mare din care, pentru substituția atomului de hidrogen în benzen prin ruperea legăturii C—H, se va consuma minimum 6eV, valoare obținută din calcul, conform formulei:

$$E_{rup} = \frac{\frac{v'}{m}}{m+M} = \frac{\frac{3eV}{78}}{78+82} \approx 6eV$$

în care: v' este energia de legătură, m — masa moleculei, M — masa atomului de recul. În practică, se obțin rezultate reproductibile la energii ale atomilor de recul de brom-82,

Tabelul 2

Substanța inițială	Atomul de recul	Produsul de substituție	Randamentul de substituție		
			Reacția nucleară	Atomul de recul	Randamentul de substituire a H în benzen %
CH_2I	^{128}I	CH_2I_2	$^{37}Cl(n,\gamma)^{38}Cl$	^{38}Cl	20
CH_2Br_2	^{82}Br	$CHBr_3$	$^{81}Br(n,\gamma)^{82}Br$	^{82}Br	12
$CHBr_3$	^{82}Br	CBr_4	$^{127}I(n,\gamma)^{128}I$	^{128}I	10
C_6H_5Cl	^{38}Cl	$C_6H_4Cl_2$	$^{202}Hg(n,\gamma)^{203}Hg$	^{203}Hg	7,7
C_6H_{12}	^{128}I	$C_6H_{11}I$	$^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$	^{3}H	20...25

de 6—12 eV. În domeniul de energii termice (<0,5 eV) ale atomilor de recul, aceștia pot induce reacții de schimb izotopic și reacții chimice obișnuite. De asemenea, pot avea loc și transformări chimico-radiative induse de atomii de recul și de radiațiile ionizante; ca urmare a unor procese radiolitice se produc specii atomice și moleculare (de exemplu, radicali liberi), foarte reactive, care interacționează cu substanțele mediului cu care s-au produs atomii de recul, prin reacții nucleare (n, γ) (v. și *Electron solvatat*).

b) E. chimice de tip tranziție izomeră. Se numesc izomeri nucleari, nucizii radioactivi care posedă același număr atomic Z și același număr de masă A, avînd proprietăți fizice și chimice identice, cu excepția proprietăților radioactive care sînt diferite. Numărul nucizilor izomeri descoperiți pînă în prezent

depășește 120. Fenomenul de izomerie nucleară este o proprietate intrinsecă a nucleelor atomice și se manifestă atît în rîndul nucleelor nuclizilor stabili cît și al celor radioactivi. Energia de recul în procesul de tranziție izomerică poate fi atribuită emisiei de cuante γ de energie mică și de electroni de conversie. În majoritatea cazurilor energia de recul în tranziția izomerică este mai mică decît cea a legăturii atomilor în molecule și, datorită acestui fapt, în astfel de procese izomerice legăturile chimice ale atomului de recul nu se rup de molecula-mamă. Astfel, în cazul tranziției izomerice $^{80m}Br \rightarrow {}^{80}Br$, energia de recul este de 0,015 eV pentru emisia de cuante γ și de 0,14 eV pentru emisia de electroni de conversie; în cazul ^{69m}Zn ea este de 1,55 eV pentru emisia de cuante γ și de 5eV pentru electronul de conversie, în cazul ^{127m}Te ea este de 0,034 eV pentru cuantele γ și de 0,42 V pentru electronii de conversie etc. O rupere a legăturilor chimice, în procesul de tranziție izomerică, are loc în acele situații cînd tranziția izomerică este însoțită de o conversie de electroni independent de energia lor, atribuită e. Auger, urmare căruia atomul pierde toți sau o parte din electronii păturilor exterioare. Datorită acestui fapt, atomul respectiv devine instabil în moleculă iar aceasta se descompune. Un astfel de exemplu îl oferă izomerul ^{80m}Br; în procesul de tranziție izomerică, 15% din atomii de brom pierd toți electronii externi, 60% pierd patru electroni, 10% pierd doi electroni și 2% pierd un electron. Dacă efectul Auger are loc în compuși organici ai bromului RBr ca urmare a tranziției izomerice, la început se formează ionul molecular RBr^{z+} după care urmează o redistribuire a sarcinilor și se formează ionii moleculari $R^+Br^{(z-1)+}$, $R^{2+}Br^{(z-2)+}$, ... $R^{z+}Br^+$, care, fiind instabili, se descompun cu formare de ioni pozitivi ai bromului, ce posedă o energie cinetică înaltă. Acești ioni, în stare de excitație fiind foarte reactivi, interacționează cu moleculele mediului prin recombinare, formînd combinații stabile.

e. chimice induse de reacțiile (γ, n). Iradierea unor elemente și substanțe chimice cu radiații gamma de energie înaltă provoacă o interacțiune a acestora cu nucleele elementelor respective, care, în final, determină eliminarea din nucleul „ciocnit" a cîtorva particule nucleare. Acest tip de reacție se numește „fotonucleară" și, în comparație cu alte reacții nucleare ca (n, p), etc., are o secțiune eficace mai mică, de exemplu, $0{,}001 - 0{,}1 \cdot 10^{-28}$ m^2 (1 barn $= 10^{-28}$ m^2). O caracteristică a transformărilor induse de reacțiile (γ, n) este aceea că, în mare parte, aceste reacții conduc la formarea de radionuclizi deficitari în neutroni care, în majoritate, se dezintegrează cu eliminare de pozitroni sau prin captură K. Studii detaliate privind reacțiile fotonucleare s-au putut efectua odată cu crearea acceleratorilor de electroni (betatron și sincrotron) cu ajutorul cărora se pot obține radiații γ de energii înalte de peste 1000 MeV. Înainte de apariția acceleratorilor, pentru realizarea reacțiilor fotonucleare se foloseau radiațiile γ ale unor radionuclizi naturali ca ThC'' ($E_\gamma = 2{,}62$ MeV), RaC ($E_\gamma = 2{,}22$ MeV) sau ale unor reacții nucleare ca: $^7Li(p, \gamma)\,^8Be$; $^{11}B(p, \gamma)^{12}C$ care furnizau radiații γ cu energii de 17 MeV în cazul litiului și de 12,8 MeV în cazul borului. Atomii de recul rezultați din reacția (γ, n), în mare parte sînt ionizați; ca urmare a ciocnirii lor cu atomii moleculelor vecine ei își reduc viteza și pierd, parțial sau total, sarcina ce o posedau în momentul formării lor. Ca și în cazul reacțiilor (n, γ) și (n, p), atomii de recul ai reacțiilor (γ, n) posedînd energie mare pot să interacționeze cu moleculele mediului în care se află și să producă ionizarea sau chiar ruperea legăturilor chimice în moleculele respective sau să formeze cu acestea diferite combinații instabile (radicali) care la rîndul lor pot intra în reacții succesive cu alte molecule. În urma ciocnirilor repetate cu moleculele, atomii de recul din reacțiile (γ, n) pierzînd energie se „termalizează", adică ajung la viteze foarte mici, în comparație cu cele inițiale și astfel se pot stabiliza, prin interacțiune cu moleculele mediului, într-o formă chimică identică cu cea a moleculei-mamă sau în alta diferită de cea inițială. În acest sens au fost întreprinse numeroase experiențe pentru elucidarea mecanismelor de reacție în cadrul acestor transformări asociate reacțiilor (γ, n). Astfel, iradiind carbonatul de potasiu sau bicarbonatul de sodiu cu radiații γ de energie înaltă s-au obținut forme diferite de stabilizare a atomilor de recul ai carbonului ^{11}C sub formă de compuși derivați: $^{11}CO_2$, ^{11}CO, acizi: formic, oxalic, glioxalic și glicolic. De exemplu, ca urmare a interacțiunii radicalului $^{11}CO^{2+}$ cu anionul carbonat CO_3^{2-}, ultimul poate pierde doi atomi de oxigen cu formare de acid glioxalic conform schemei:

$$^{11}CO^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow O_2 + O = {}^{11}C\begin{matrix} \diagup \\ \\ \diagdown \end{matrix}\!\!\begin{matrix} C \\ | \\ O \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} HO - {}^{11}CO - CH = O$$

sau poate pierde numai un atom de oxigen în care caz rezultă acid glicolic marcat, prin același radical, dar cu o altă distribuție a atomului ^{11}C, de exemplu în poziția $O\diagup C{=}O \diagdown {}^{11}C$.

Studii similare au fost întreprinse pe unii compuși organici ai cuprului, ca salicilaldehid-O-fenilendiimina de cupru, folosind reacția fotonucleară $^{03}Cu(\gamma, n)\,^{62}Cu$. De asemenea, reacția fotonucleară pe compuși ai clorului $^{35}Cl\,(\gamma, n)\,^{34}Cl$ a arătat că, în acești compuși, datorită energiei mari a atomilor de recul rezultați din reacția (γ, n), poate avea loc un schimb izotopic între Cl^- și ClO_3^-. Numeroase reacții fotonucleare s-au studiat și pe compuși ai bromului, iodului și mulți alții.

d) E. chimice induse de reacțiile (n, p) și (n α) Spre deosebire de reacția (n, γ), în cazul reacției (n, p) energia de reacție Q este transmisă în mare parte atomilor de recul sub formă de energie cinetică. Astfel, în reacția de obținere a carbonului radioactiv ^{14}C prin bombardarea cu neutroni a țintelor bogate în atomi de azot, conform ecuației $^{14}N\,(n, p)\,^{14}C$, energia medie E_m a atomilor de ^{14}C (atomi de recul) rezultați este dată de relația simplificată:

$$E_m = \frac{m}{m+M} Q \approx 0{,}04 \text{ MeV} \approx 40 \text{ KeV}$$

unde m este masa particulei emise, adică a protonului, iar M — masa atomului de recul. Studiul experimental privind efectul chimic asociat reacției $^{14}N\,(n, p)\,^{14}C$ a arătat că atomii de ^{14}C în momentul formării lor se află în stare de ioni negativi C^{4-}, care posedă o energie cinetică de circa 40 keV, ceea ce determină ca orice legătură chimică a carbonului radioactiv cu molecula în care se găsea în momentul reacției (n, p) să fie ruptă și astfel acesta să părăsească molecula de origine. În urma ciocnirii cu atomii din vecinătatea locului de formare, atomii de recul ^{14}C sînt oxidați pînă la starea neutră, la trecerea lor prin cîmpuri electrostatice ale atomilor vecini care le „smulg" treptat cîte un electron, pierzînd astfel și din energia lor cinetică datorită ciocnirilor cu atomii întîlniți pe direcția lor de propagare. În final, atomii de recul ^{14}C, cînd ajung la energii cinetice de ordinul 25 — 10 eV, devin specii instabile, ca de exemplu ioni sau radicali care interacționează cu moleculele vecine, formînd combinații chimice stabile. Atomii de recul ^{11}C se obțin prin reacția nucleară $^{12}C\,(n, 2n)\,^{11}C$ și posedă o energie mare, de 1,1 MeV, ceea ce facilitează și ionizarea lor. După ce aceștia suferă o serie de ciocniri cu alți atomi din vecinătatea locului lor de formare, pierd din energia inițială și intră în reacții de substituție a azotului din molecula respectivă, la fel ca și atomii de recul ^{14}C. Astfel, iradiind cu neutroni termici, în reactorul nuclear, o serie de compuși organici sau anorganici, ce conțin azot în moleculă, se obțin compuși marcați nespecific cu ^{14}C, ca urmare a substituției, într-o anumită proporție, a atomilor N din molecula respectivă. Atomii de recul de tritiu (^3H) rezultați din reacții

$^6Li(n, \alpha)^3H$ pot produce reacții de substituție în legătura C — H. Reacțiile principale produse de atomii de recul de tritiu sînt următoarele:

1. Ruperea legăturii C — H și adiția atomului H la atomul de recul ^3H:

$$RH + {}^3H \rightarrow \dot{R} + {}^3HH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + {}^3H \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + {}^3HH \\ \rightarrow CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 + {}^3HH \end{cases}$$

2. Substituția hidrogenului:

$$RH + {}^3H \rightarrow R\,{}^3H + H$$

$$CH_3CH_2CH_3CH_3 + {}^3H \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2{}^3H + H \\ \rightarrow CH_3CH_2CH{}^3HCH_3 + H \end{cases}$$

3. Substituția unor radicali:

$$R - R' + {}^3H \rightarrow \begin{cases} \rightarrow R^3H + \dot{R}' \\ \rightarrow R'^3H + \dot{R} \end{cases}$$

4. Substituția unor atomi și grupări de atomi:

$$RX + {}^3H \rightarrow R^3H + \dot{X}$$

în care $X = NO_2$, NH_2, COOH, OH, halogeni etc.

5. Adiția la legătura dublă:

$$RCH_2CH = CHCH_2R' + {}^3H \Rightarrow$$

$$RCH_2CH^3H - \dot{C}HCH_2R' \rightarrow \begin{cases} \rightarrow RCH_2CH^3HCH = CH_2 + \dot{R} \\ \rightarrow R\dot{C}H_2 + CH^3H = CHCH_2R' \end{cases}$$

e) **Aplicații.** E. *chimice* au o serie de aplicații în cercetarea științifică, cît și în sinteza unor compuși marcați. În acest sens se menționează sinteza unor compuși-biologici marcați cu sulf radioactiv (^{35}S), folosind atomii de recul. Astfel, metionina marcată cu sulf radioactiv se obține prin iradierea cu neutroni a metioninei nemarcate în reactor la flux mic de neutroni, care la început conform reacției de captură neutronică $^{34}S\ (n, \gamma)\ ^{35}S$ dă sulf radioactiv sub forma atomilor de recul care pot părăsi molecula de bază și să intre în reacții de schimb izotopic cu atomi de S din alte molecule, ori să rămînă în aceeași moleculă într-o stare excitată:

$$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + {}^1_0n \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{}^{35}SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH \text{ sau schimb izotopic}$$

$$^{35}S + CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{}^{35}SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + S$$

Folosind reacția de captură neutronică $^{31}P(n, \gamma)^{32}P$ și schimbul izotopic prin intermediul atomilor de recul (v. *Atomi de recul*) s-au făcut marcări radioactive cu fosfor radioactiv-32 ale unor compuși ai fosforului. Astfel iradiind cu neutroni în reactorul nuclear triclorura de fosfor 1M în benzen s-a obținut acidul fenil fosforic în benzen. Iradiind tetraclorura de carbon cu neutroni se formează clor-38 radioactiv, conform reacției $^{37}Cl(n, \gamma)^{38}Cl$, și totodată molecula de CCl_4 devine excitată, ca urmare a energiei de recul înmagazinate, putînd astfel induce reacții prin transferul energiei altor molecule dintr-un amestec oarecare de substanțe destinate marcării cu clor radioactiv, ca de exemplu alcoolii alifatici:

$$ROH + {}^{38}Cl \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3{}^{38}Cl \\ \rightarrow C_2H_5{}^{38}Cl + CH_3{}^{38}Cl \\ \rightarrow H{-}C_3H_7{}^{38}Cl + CH_3{}^{38}Cl + C_2H_5{}^{38}Cl \\ \rightarrow \text{iso-}C_3H_7{}^{38}Cl + CH_3{}^{38}Cl \end{cases} \text{ etc.}$$

De asemenea reacția nucleară $^{35}Cl\ (n, p)^{35}S$ a fost folosită atît pentru studii ale comportamentului atomilor de recul precum și pentru marcări cu sulf-35.

Bibl.: Nesmeianov, An., N., *Radiohimiya*, Ed. Himia, Moskva, 1972 (în lb. rusă); Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A., T., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București, Wiley, Chichester, 1988.

E. *COMPTON* este procesul prin care un foton ciocnește un electron din stratul exterior al atomilor substanței absorbante sau un electron liber pe care îl ejectează, cedîndu-i acestuia o parte din energia lui cinetică. E. Compton predomină la energii intermediare sau mari pînă la 1 MeV ale fotonilor gamma cînd aceștia sînt absorbiți în substanțe compuse din atomi cu numărul atomic Z mic ca, de exemplu, substanțele biologice. Electronii secundari, rezultați din e. Compton, posedă energii (viteze) suficient de mari astfel că aceștia produc ionizări și excitări ale atomilor din mediul respectiv, similare cu cele produse de particulele (radiațiile) β. Energia $h\nu$ a fotonului gamma, în procesul Compton, se transferă parțial unui electron liber, sau slab legat în atom, din mediul străbătut; după ciocnire, fotonul este împrăștiat în altă direcție decît cea inițială, sub un unghi φ (0—180°), avînd o energie redusă iar electronul ejectat este proiectat sub un unghi θ (0—90°) față de direcția inițială a fotonului (fig. 1), primind o energie cinetică $E_e = h\nu - h\nu'$. Fotonul

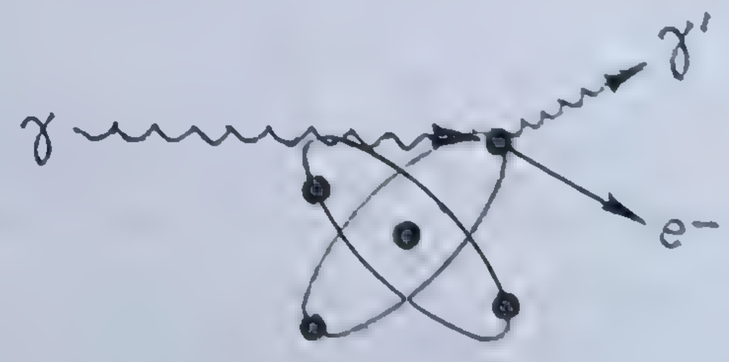


Fig. 1. Efectul Compton.

după ciocnire rămîne cu frecvența ν' și lungimea de undă λ' dată de relația:

$$\lambda'(\text{Å}) = \frac{c}{\nu'} = \frac{c}{\nu} + 0{,}0243(1 - \cos\varphi), \text{ și energia:}$$

$$h\nu'(\text{keV}) = \frac{12{,}4}{\lambda'}$$

Din formulele de mai sus se vede că pierderea de energie maximă are loc când unghiul de împrăştiere φ al fotonului este 180° (cos φ = — 1); în acest caz, lungimea de undă λ' creşte cu 2 × 0,0243 = 0,049 Å. La energii mici ale fotonilor γ, de ordinul zecilor şi sutelor de keV, lungimile lor de undă sînt de ordinul 1 – 0,1 Å, iar energia pierdută de oton şi transferată electronului Compton este redusă. La energii mari ale fotonilor de ordinul a 1 MeV, lungimea de undă este de ordinul a 0,01 Å iar mărimea lungimii de undă devine apreciabilă. În acest caz, mare parte a energiei fotonului este transferată electronului Compton, indiferent de cît de mare era energia iniţială a fotonului. Un foton împrăştiat sub un unghi φ = 180° nu poate reţine mai mult de 0,256 MeV din energia lui iniţială iar la φ = 90° energia fotonului după ciocnire nu poate fi mai mare de 0,51 MeV. Natura mediului absorbant (variaţia numărului atomic Z) are o influenţă redusă asupra e. Compton, fiind mai importantă, în acest caz, densitatea electronilor din mediul absorbant. E. Compton are o probabilitate mai mică la energii mari ale fotonilor şi scade proporţional odată cu creşterea energiei fotonilor, fiind predominant în mediile ce conţin atomi cu Z mic şi la energii 0,1—10 MeV, în ţesuturile vii, şi de 0,6—4 MeV în straturile de plumb ale protecţiei biologice.

BtM.: Gălăţeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1976; Balaban, A., T., Gălăţeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Compuşi marcaţi şi radiofarmaceutici cu aplicaţii în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1979; Idem, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti şi Wiley, Chichester, 1986.

E. *CONSTITUTIVE* reprezintă abaterile determinate experimental de la unele însuşiri fizice aditive ale moleculelor s u substanţelor. Însuşirile fizice aditive sînt acelea la care e. total măsurat, produs de o moleculă, este egal cu suma e. parţiale ce se pot atribui diferitelor elemente de structură ale moleculei. De exemplu, refracţia moleculară poate fi considerată ca suma refracţiilor tuturor atomilor ce compun molecula, admiţînd ipoteza că fiecare atom, independent de ceilalţi atomi din moleculă, contribuie întotdeauna cu o anumită valoare constantă la refracţia moleculei din care face parte. Acest principiu al aditivităţii nu se aplică riguros decît în cazul masei moleculare. Diferenţa între valoarea însumărilor, faţă de cea determinată experimental, se explică prin „e. *constitutiv*", cum ar fi dubla sau tripla legătură la unele substanţe (diferenţa a fost numită „incrementul dublei legături"). Unii atomi, cum ar fi de exemplu oxigenul, au refracţii diferite cînd sînt legaţi în moleculele de alcooli, eteri sau aldehide, dar aproximativ aceeaşi valoare în toţi alcoolii, în toţi eterii sau în toate aldehidele. Refracţia moleculară se poate calcula în aceste cazuri prin însumarea refracţiei atomice a constituenţilor plus incrementele diferitelor legături.

E. *DE ANCORĂ* este un fenomen descoperit de E. Maxted, prin care se semnalează dependenţa dintre toxicitate şi structura moleculară (masa moleculară) a substanţelor care otrăvesc, respectiv dezactivează ireversibil catalizatorii solizi, în deosebi metale/suport, utilizaţi în procese catalitice heterogene. Fenomenul este descoperit observat în cazul otrăvirii catalizatorilor pe bază de Pt, Pd, Ni, cu diferite sulfuri organice sau mercaptani, cînd pentru aceeaşi grupă de substanţe R_2S şi RSH (R = alchil), toxicitatea creşte cu creşterea masei moleculare, după cum rezultă din tabelul de mai jos.

Substanţa toxică	Masa moleculară	Toxicitate relativă	Substanţa toxică	Masa moleculară	Toxicitate relativă
$(CH_3)_2S$	62	7,0	C_2H_5SH	62	3,9
$(C_2H_5)_2S$	90	10,0	C_4H_9SH	90	6,0
$(C_4H_9)_2S$	146	15,0	$C_8H_{17}SH$	146	10,0
$(C_8H_{17})_2S$	258	25,8	$C_{16}H_{33}SH$	258	13,0
$(C_{16}H_{33})_2S$	482	31,0	—	—	—

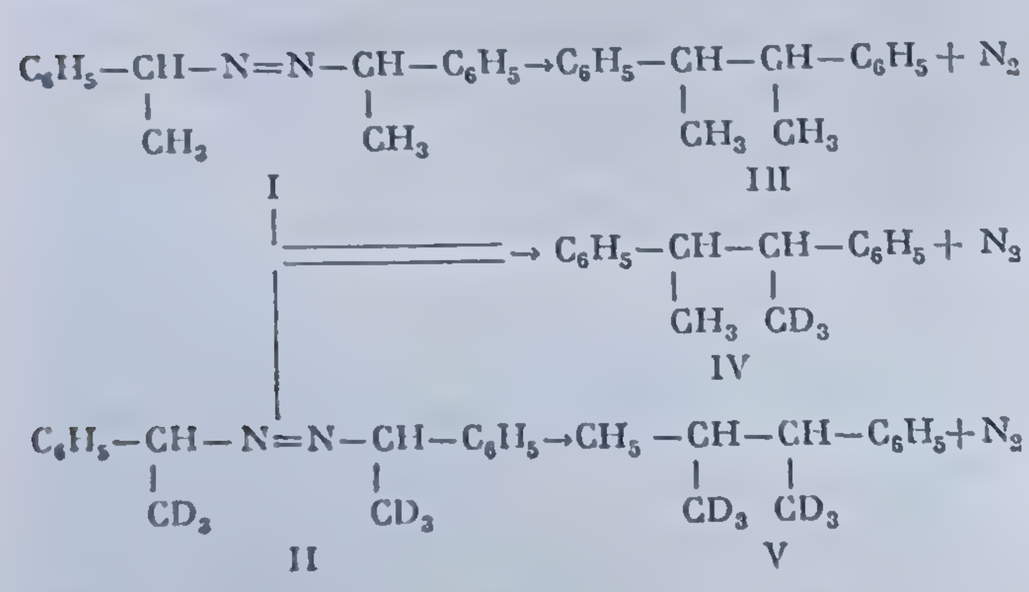
E. *de ancoră* poate fi explicat în modul următor: molecula de otravă se adsoarbe pe suprafaţa catalizatorului prin atomul de sulf, donor de perechi de electroni neparticipanţi, iar radicalul alchil din molecula adsorbită acoperă centrele active vecine, cu atît mai mult cu cît lungimea lanţului grupării alchil (masa moleculară) este mai mare.

E. *DEBYE-FALKENHAGEN* constă în exaltarea conductanţei soluţiilor de electroliţi în cîmpuri electrice de curent alternativ avînd frecvenţă înaltă. De exemplu, în soluţii diluate, timpul necesar pentru refacerea norului ionic este de ordinul a 10^{-9} s. Făcînd frecvenţa curentului alternativ să se apropie de frecvenţa de oscilaţie a ionului central, asimetrizarea atmosferei ionice nu mai poate avea loc; nu se exercită nici e. cîmpului de relaxare şi deci mişcarea ionului este accelerată. Creşterea conductanţei depinde de frecvenţa curentului alternativ, dar este mai puţin importantă decît creşterea datorată e. Wien.

E. *DE CUŞCĂ* reprezintă frînarea de către mediu a difuziei radicalilor liberi rezultaţi din scindarea aceleiaşi molecule, favorizînd astfel reacţia de recombinare a lor. În multe procese chimice e. *de cuşcă* nu are o influenţă considerabilă asupra desfăşurării procesului. În cazul reacţiilor de descompunere termică sau fotochimică, e. *de cuşcă* are însă o deosebită importanţă. Astfel, pentru o pereche de radicali ce se formează în aceeaşi cuşcă, probabilitatea cu ei să interacţioneze creşte datorită moleculelor de solvent care „forţează" recombinarea înainte de a se depărta unul de celălalt. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de *recombinare primară*, spre deosebire de *recombinarea secundară* care are loc după ce radicalii au difuzat în volumul soluţiei. Prin scindarea homolitică a unei legături interatomice într-o moleculă iau naştere doi radicali liberi care imediat se depărtează la o distanţă de ordinul parcursului liber. În fază gazoasă, la presiunea normală, parcursul liber este de ordinul 10^{-5} ... ... 10^{-6} cm, adică mult mai mare decît dimensiunile moleculelor obişnuite, astfel că recombinarea radicalilor proveniţi din aceeaşi moleculă este de o probabilitate neglijabilă. În fază condensată, mărimea parcursului liber este comparabilă cu mărimea moleculelor obişnuite, respectiv mai mică decît dimensiunile macromoleculelor. În acest caz, radicalii formaţi prin scindarea unei molecule se află ca într-o „cuşcă" delimitată de moleculele vecine şi, pentru un anumit timp, se află în proximitate nemijlocită, se ciocnesc unul de altul de un număr de ori şi pot să se recombine. Probabilitatea recombinării primare este influenţată de proprietăţile mediului, în special de vîscozitate. În lichide cu vîscozitate mică, în care este caracteristic mecanismul difuz u de ieşire din celulă, durata de viaţă a perechii de radicali se calculează cu relaţia:

$$t = \frac{l^2}{2D}$$

unde l. este dimensiunea liniară a celulei iar D— coeficientul de difuzie. Considerînd l. de ordinul 1 nm și $D \cong \cong 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$, rezultă o durată de viață a perechii de radicali de ordinul 10^{-9} s, timp în care radicalii din celulă suferă cca 10^4 ciocniri. În cazul în care fiecare ciocnire poate duce la recombinare și radicalii sînt inerți față de moleculele ce formează cușca, fracția de radicali liberi ce suferă recombinare primară este ~0,5 pe cînd în toate celelalte cazuri este mai mică, mergînd pînă la anulare; aceste prevederi teoretice au fost confirmate experimental. În cazul în care mediul nu este chimic inert față de radicalii respectivi, aceștia se pot consuma pe alte căi, ceea ce echivalează cu ieșirea lor din cușcă. Dacă radicalii primari $R_2^{\bullet}$ reacționează cu moleculele mediului, RH, valența liberă trece la una din moleculele mediului, apoi la alta ș.a.m.d. Acest „mecanism ștafetă" este probabil în medii cu viscozitate mare, în polimeri și corpuri solide. Produsele primare de reacție ale radicalilor formați în celulă pot fi substanțele inițiale (recombinare primară) sau produse neradicalice neidentice cu moleculele inițiale (formate prin disproporționare, transpoziție, scindarea unei alte specii). Reformarea moleculei inițiale conduce la scăderea constantei aparente a vitezei reacției de scindare inițială; în cazul în care radicalii se consumă prin formarea altor produse decît molecula inițială, constanta vitezei de scindare apare nemodificată dar scade coeficientul de utilizare a radicalilor formați (de exemplu, eficiența inițierii polimerizării). E. *de cușcă* prezintă importanță în elucidarea mecanismului multor reacții radicalice. Astfel, e. *de cușcă* explică eficiența superioară a radicalilor $H^{\bullet}$ și $HO^{\bullet}$ formați prin radioliza apei, deoarece ei, în momentul formării, se depărtează la distanțe mai mari, spre deosebire de aceleași specii radicalice care iau naștere din moleculele excitate ale apei și rămîn un anume timp în interiorul celulei. Un alt exemplu, în cazul descompunerii unui amestec echimolar din compusul (I) și produsul echivalent deuterat (II) pentru care, în lipsa e. *de cușcă* într-un solvent inert, produsele de reacție ar trebui să rezulte în raportul III : IV : V = = 25 : 50 : 25



Datele experimentale arată că produsul mixt (V) se formează într-o proporție mult inferioară față de 50%, pe cînd produsele III și IV se formează în proporție mai mare de 25%, ceea ce atestă existența e. *de cușcă*. În reacțiile de polimerizare radicalică, pe durata rămînerii în celulă a radicalilor rezultați prin scindarea inițiatorului, probabilitatea inițierii polimerizării este mult diminuată chiar dacă mediul este constituit din monomer pur, predominînd recombinarea primară. Pe măsura creșterii viscozității mediului, viteza de difuzie scade și crește probabilitatea reacției chimice a radicalului cu moleculele ce formează pereții celulei, deoarece crește timpul de contact; concomitent crește, într-o anumită măsură, fracția radicalilor ce se recombină în celulă. În polimeri, fracția radicalilor care ies din celulă variază de la 25—30% la fracțiuni de procent. Creșterea viscozității mediului poate influența și direcția reacțiilor ce au loc în celulă. Astfel, de exemplu, viteza de scindare a peroxizilor în mediu de polimer scade de cîteva ori la trecerea polimerului din stare înalt elastică în stare vitroasă, ceea ce se explică prin scăderea mobilității de rotație a radicalilor în celulă (tipul de mobilitate necesar pentru ca din radicali să se formeze alte molecule decît cea inițială). E. *de cușcă* se manifestă și într-o serie de procese de degradare a polimerilor. Procesele ce intervin în descompunerea peroxidului de acetil constituie o dovadă a existenței e. *de cușcă*. Reacția are loc conform schemei:

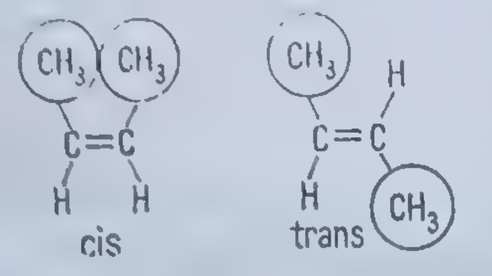
$$CH_3CO—O—O—COCH_3 \rightarrow 2CH_3COO^{\bullet} \rightarrow 2\dot{C}H_3 + 2CO_2$$

Se formează radicalii liberi $\dot{C}H_3$ care se pot recombina fie cu formare de C_2H_6, fie că atașează un atom de H de la o moleculă de solvent, pentru a da CH_4. Dacă soluția conține chinonă, radicalii CH_3 se adiționează la molecula de chinonă, conducînd la produși cu o structură moleculară complexă. S-a stabilit că adăugarea de chinonă la o soluție în care are loc descompunerea peroxidului de acetil provoacă o scădere a randamentului de formare a CH_4 și nu influențează randamentul de formare a C_2H_6. Se trage astfel concluzia că molecula de C_2H_6 ia naștere înainte ca radicalii liberi să aibă posibilitatea de a reacționa cu chinona, adică înainte de a ieși din cușcă. Formarea C_2H_6 este rezultatul e. *de cușcă*. E. *de cușcă* se manifestă și într-o serie de procese de degradare a polimerilor; radicalii de dimensiuni mici ($H^{\bullet}$, $H_3C^{\bullet}$) au șanse mai mari decît macroradicalii de a părăsi celula în care s-au format prin proces termic, fotochimic, radiochimic și de a participa la reacții ulterioare. Macroradicalii (ca și macromoleculele) în fază solidă au viteză de difuzie nulă iar agitația termică afectează segmentele cinetice ale catenelor macromoleculare (difuzie segmentală), astfel că mecanismul cel mai probabil de migrare a speciei radicalice este „mecanismul ștafetă". În matrice solidă, cinetica reacțiilor este de natură „policromatică", fiind descrisă de un spectru de constante cinetice, spre deosebire de cinetica „monocromatică", verificată în fază gazoasă și soluții diluate în care fenomenul este satisfăcător descris de un cuplu de constante (constanta vitezei de reacție și energia de activare). Principalul mijloc de observare directă a perechilor de radicali formați în fază condensată (și la temperaturi scăzute) pentru ca durata de viață să fie suficient de lungă și concentrațiile să fie măsurabile) îl constituie rezonanța electronică de spin. În afară de interacțiunea de tip Zeemann și structura hiperfină, în cazul cuplurilor de radicali prezintă importanță interacțiunea magnetică de dipol și interacțiunea electrostatică a electronilor neimperecheați. De asemenea, e. *de cușcă* se studiază și cu ajutorul metodei polarizării nucleare dinamice indusă chimic care constă în analiza fină a modificărilor ce au loc în spectrul de rezonanță magnetică nucleară pe parcursul reacției radicalice.

Sin.: *Efect de colivie*, *Efect de celulă*, *Efect Frank-Rabinovitch*, *Recombinare primară*.

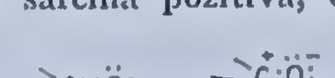
Bibl.: Frank, J., Rabinovitch, E., *Trans. Faraday Soc.* *30*, nr. 152, partea 2, p. 120 (1934); Bovey, F. A., *The Effects of Ionizing Radiation of Natural and Synthetic High Polymers*, Interscience, New York, 1958; Minkoff, G. J., *Frozen Free Radicals*, Interscience, New York, 1960; Noyes, R.M., *Effects of Diffusion Rates on Chemical Kinetics*, în *Progress in Chemical Kinetics* de G. Porter și B. Stevens (ed.), Pergamon, Oxford vol. I, p. 129, 1961; Nonhebel, D. C., Walton, J. C., *Free Radical Chemistry*, University Press, Cambridge, 1974; Răileanu, M., *Rolul solvenților în reacțiile compușilor organici*, Scrisul Românesc, Craiova, 1976; Iakimcenko, O. E., Lebedev, Ia. S., *Uspehi himii*, *47*, p. 1019 (1978); Denisov, E. T., *Uspehi himii* *47*, p. 1090 (1978); Karpuhin, O. N., *Uspehi himii*, *47*, p. 1119 (1978); Dolgoplosk, B. A., Tinakova, E. I., *Generirovanie svobodnih radikalov i ih reakții*, Nauka, Moskva, 1982; Emanuel, N. M, Buceacenko, A. L., *Himiceskaia fizika starenia i stabilizații polimerov*, Nauka, Moskva, 1982.

E. *DE COMPRESIE* (sau de împiedicare sterică) exprimă stabilitatea mai mică a *cis*-alchenelor față de *trans*-alchene. Prin metode termochimice, bazate pe valorile căldurilor de ardere, rezultă pentru căldura de formare a *cis*-2-butenei, $\Delta H_f^0 = -1{,}9$ kcal/mol, iar pentru *trans*-2-butenă, $\Delta H_f^0 = -3$ kcal/mol. Căldura de formare a *trans*-butenei mai mare cu 1,1 kcal/mol decît a *cis*-butenei arată că izomerul *trans* este mai sărac în energie, deci mai stabil decît izomerul *cis*. Conținutul mărit în energie al *cis*-butenei, și în general al *cis*-alchenelor, față de izomerii *trans*, se datorează unor e. sterice. În izomerul *cis*, razele van der Waals ale celor două grupe metil se interferează, apar repulsii între atomii de hidrogen ai celor două grupe și energia crește, după cum se vede din schema ce urmează:



E. *de compresie* sau de împiedicare sterică nu are loc la izomerul *trans*. La alchenele cu substituenți voluminoși, diferențele între conținutul de energie al celor doi izomeri sînt mari, de exemplu *trans*-di-*terț*-butil-etena este cu 9,3 kcal/mol mai stabilă (mai săracă în energie) decît izomerul *cis*.

E. *DE CONJUGARE*. Deplasarea de electroni în compușii organici cu duble legături conjugate (alăturate) este numit e. *de conjugare*. Cînd e. *de conjugare* se produce în absența unui reactant străin, el are loc numai parțial și se numește e. *de conjugare statică*. Dacă deplasarea de electroni se produce în prezența unui reactant, atunci ea este totală și poartă numele de e. *de conjugare dinamică*. E. *de conjugare statică* se mai numește și e. *mezomer* (simbol *M*) și poate accelera sau întîrzia o reacție. E. *de conjugare dinamică* se mai numește și e. *electromer* (simbol *E*) și nu poate decît să accelereze o reacție sau să fie inoperant. Suma acestor două e. electromer și mezomer, $(E+M)$, este numită și e. *taulomer* și se notează cu *T*. E. *de conjugare* se produc numai în moleculele care conțin legături duble sau triple și nu exclud acțiunea e. inductiv. Ca e. principal al acestui fenomen este faptul că una din perechile de electroni care compun dubla legătură se deplasează, astfel încît să aparțină în întregime unuia dintre atomi. Acesta completează un „octet" de electroni și o sarcină negativă iar celălalt atom, căruia îi rămîne un „sextet", are o sarcină pozitivă, conform cu schema:



Această deplasare de electroni este totală (electromeră) numai în cazul unei reacții chimice, și este un e. dinamic, spre deosebire de e. inductiv, care este un e. static și permanent. Așa cum s-a arătat, e. *de conjugare* poate fi și static în moleculele cu duble legături, parțial și permanent. Reactantul poate numai amplifica deplasarea de electroni, preexistentă în absența sa.

E. *DE ECRANARE* este slăbirea atracției nucleului atomic (pozitiv) asupra electronilor exteriori, prin perdeaua de electroni interiori dintre aceștea și nucleu. E. *de ecranare* poate fi pus în evidență ușor prin energia de ionizare (măsurată în eV/atom sau electron, dar poate fi echivalată și cu: 1 eV/particulă = 23,06 kcal/mol). Astfel hidrogenul are o energie de ionizare de 13,6 eV/atom sau 314 kcal/mol, energie care depășește cu mult schimburile de energie ce au loc în reacțiile chimice obișnuite. Heliul are energia de ionizare mai mare din cauza sarcinii nucleare mai mari decît a hidrogenului, +2, aceasta atrăgînd și mai puternic cei doi electroni așezați pe orbitalul 1*s*, ca și electronul hidrogenului. Energia de ionizare a heliului este de 565 kcal/mol. Litiul însă, cel de al treilea element, care are numărul atomic $Z = 3$ (egal cu numărul de sarcini pozitive din nucleu), are o energie de ionizare considerabil mai mică, de 5,4 eV = 124 kcal/mol, deoarece doi electroni ocupă orbitalul 1*s* iar cel de al treilea, ecranat de primii doi, ocupă orbitalul 2*s*. De aceea electronul din 2*s* și numai el poate fi smuls atît de ușor.

E. *DE ECRANARE RMN* reprezintă diminuarea intensității cîmpului magnetic exterior la nivelul unui nucleu prin e. diamagnetic al învelișului electronic din jurul nucleului, în cadrul unei determinări de rezonanță magnetică nucleară (RMN). În compușii chimici, nucleii ce dau semnal de rezonanță magnetică nucleară, de exemplu ^1H, ^{13}C, ^{19}F ș.a. nu se găsesc liberi, izolați, ci sînt înconjurați de cîte un „nor" electronic. Ca urmare, acțiunea cîmpului magnetic exterior, al aparatului RMN asupra nucleilor investigați nu se manifestă nestînjenită, ci este influențată (diminuată, conform principiului acțiunii și reacțiunii) de cîmpul magnetic local, asociat curentului electric generat de electronii în mișcare. Acest e. diamagnetic, desigur de valoare mică, opus cîmpului magnetic exterior, a primit numele de e. *de ecranare* sau *ecranare diamagnetică*. Ca urmare a existenței e. *de ecranare*, nucleul în cauză nu „sesizează" în realitate întregul cîmp magnetic exterior, aplicat probei, ci un cîmp cu foarte puțin mai mic. Datorită existenței unor ambianțe electronice diferite, semnalele de rezonanță ale diferitelor categorii de nuclei apar (la o frecvență dată a aparatului) la cîmpuri magnetice diferite, întotdeauna însă cu puțin mai intense decît cel corespunzător rezonanței nucleului izolat (liber). Densitatea „norului" electronic, deci și gradul de ecranare a nucleului și implicit poziția semnalului acestuia în spectru diferă după modul în care nucleul respectiv este legat în moleculă. Esența metodei RMN, precum și sensibilitatea ei deosebită constau tocmai în sesizarea și diferențierea între nuclizi de același tip (de exemplu, ^1H), avînd ecranări diferite. Semnalele situate într-un spectru RMN spre valori mari ale cîmpului magnetic corespund unor nuclei ecranați, iar cele situate spre valori mici ale cîmpului magnetic corespund unor nuclei dezecranați; deplasările corespunzătoare din spectru reflectă ecranarea, respectiv dezecranarea (fig. 2).

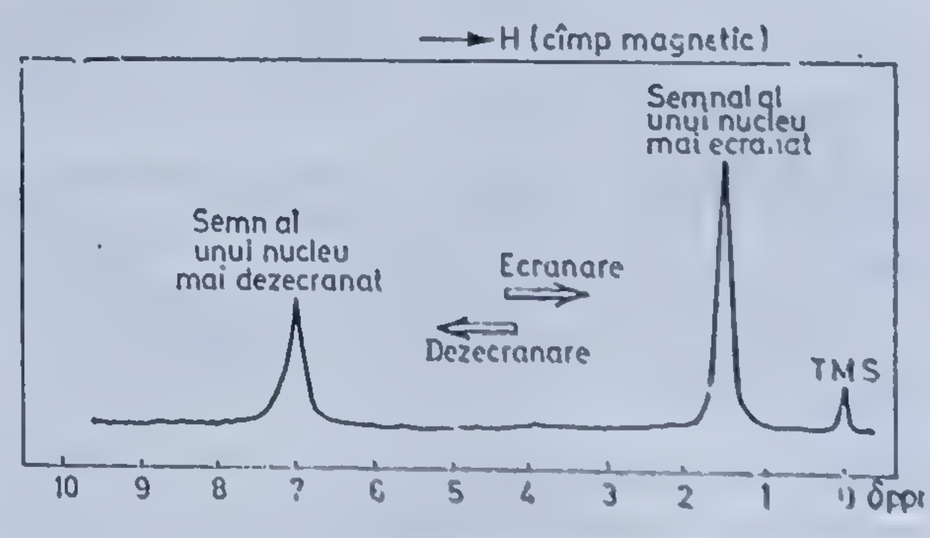


Fig. 2. Ecranarea și dezecranarea în spectrul RMN.

Mărimea care reflectă gradul de ecranare a unui nucleu se numește *deplasare chimică* și ea se notează pe abscisa spectrelor RMN. Deplasarea chimică se exprimă de obicei ca diferență relativă de ecranare a nucleului considerat în raport cu un standard. În ^1H-RMN și ^{13}C-RMN acest standard este, de obicei, tetrametilsilanul $(CH_3)_4Si$ (prescurtat TMS), care dă naștere unui semnal de referință plasat la extremitatea de cîmp magnetic înalt a spectrului (atît în ^1H-RMN cît și în ^{13}C-RMN). Deplasarea chimică se exprimă în părți pe milion (ppm). Valorile deplasărilor chimice, expri-

mate în valori δ(ppm) – adimensionale — se calculează după relația :

$$\delta_{(ppm)} = \frac{H_{standard\ (TMS)} - H_{nucleu}}{H_{standard}} \times 10^6$$

unde H = intensitatea cîmpului magnetic.
Pentru tipurile uzuale de protoni, δ_H variază între 0 și 10 (există cazuri, rare, de protoni mai ecranați decît cei din TMS — avînd valori δ negative — precum și protoni foarte dezecranați, cu semnale la valori δ > 10). O altă unitate pentru deplasarea chimică a protonilor este mărimea τ(ppm) definită după cum urmează :

$$\tau_{(ppm)} = 10 - \delta_{(ppm)}$$

Pentru nuclidul ^{13}C deplasările chimice se întind pe un domeniu mult mai larg, între 0 și aproximativ 220 ppm. Trebuie subliniat că deși ecranarea fiecărui nucleu depinde de cîmpul magnetic al aparatului, unitățile adimensionale δ (sau τ) rezultate prin divizarea diferenței de cîmp cu cîmpul de lucru au marele avantaj de a nu depinde de cîmpul aparatului. Ecranarea este suma e. mai multor factori interni sau externi : (a) ecranare locală diamagnetică, (b) ecranare locală paramagnetică, (c) ecranare îndepărtată și (d) ecranare prin solvent.

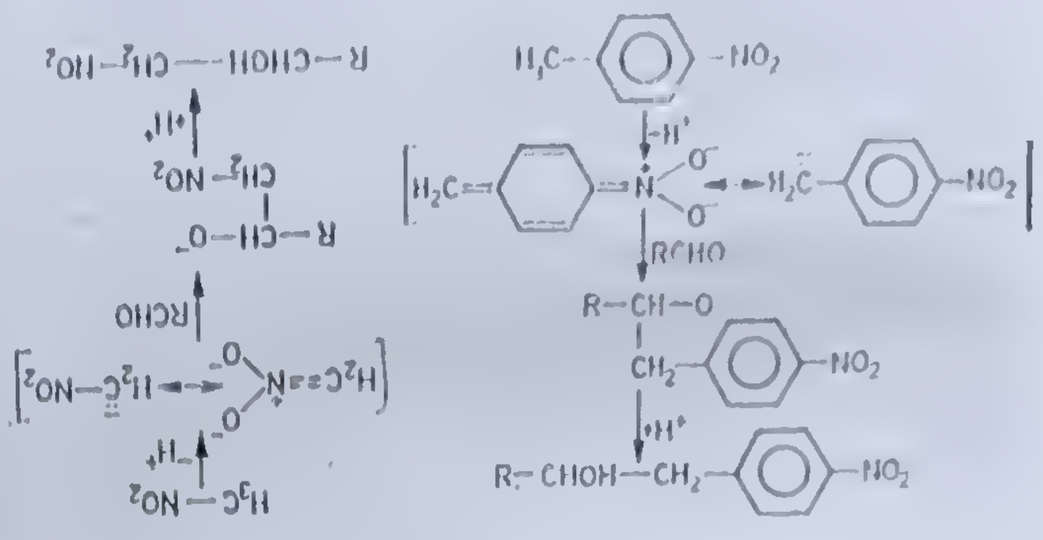
Ecranarea locală diamagnetică redă densitatea electronică concretă în jurul nucleului studiat. Ea este determinată esențial de e. inductive și conjugative ale grupelor vecine. De exemplu, protonii din halogenurile de metil rezonează la δ = 4,26 ppm în CH_3F, la δ = 3,00 ppm în CH_3Cl, la δ = = 2,69 ppm în CH_3Br și la δ = 2,16 ppm în CH_3I, în concordanță cu dezecranarea progresivă produsă asupra protonilor de către atomii electronegativi de I, Br, Cl și F. Pe de altă parte, protonii grupei CH_3 în compuși conținînd grupe conjugate diferite rezonează la valori δ mult diferite, de exemplu în $CH_2=CH-CH=O$, $\delta_{CH_3} \cong 0{,}2$ ppm iar în $CH_2=CH-N(CH_3)_2$, $\delta_{CH_3} \cong 4{,}1$ ppm.

Ecranarea locală paramagnetică depinde de e. naturii legăturii chimice asupra circulației electronice ; ea are importanță mică în spectroscopia ^1H-RMN dar este puternică în spectroscopia ^{13}C-RMN și ^{19}F-RMN.

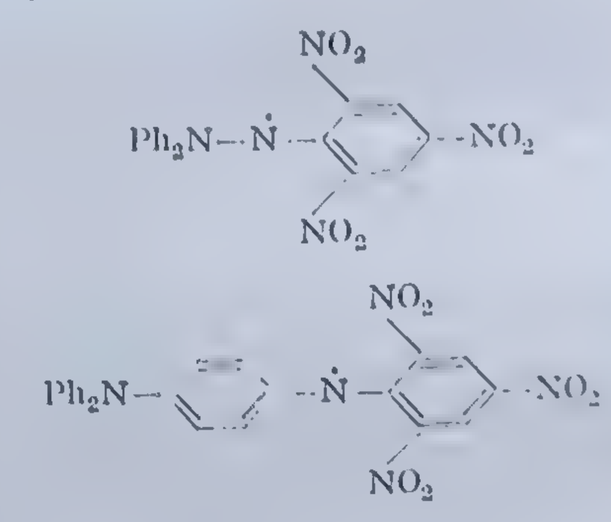
Ecranarea îndepărtată indică e. circulației electronice de la atomi mai îndepărtați asupra nucleului investigat. În această categorie sînt importante e. de *anizotropie diamagnetică a legăturilor*, care conduc de exemplu la ecranarea considerabilă a protonilor din acetilenă (δ = 1,80 ppm) și la dezecranarea importantă a protonilor din benzen (δ = 7,20 ppm).

Ecranarea prin solvent rezultă din e. de anizotropie diamagnetică a acestuia, din polaritatea, polarizabilitatea lui, precum și din posibilitatea de a forma legături de hidrogen, forțe van der Waals ș.a. Solventul poate produce variații de pînă la cca 1 ppm a poziției unui semnal în spectru. Există metode de corelare a structurii compușilor organici cu diferențele deplasărilor chimice în diferiți solvenți.

E. DE FENILOGIE este transmiterea influenței electronice a unui substituent prin inele fenilice. Astfel, condensarea *nitrometanului* cu *compușii carbonilici* se datorează e. atrăgător de electroni al grupei nitro care stabilizează anionul nitrometanului ce acționează ca un agent nucleofil în atacul grupei carbonilice. Condensarea analogă a *para*-nitro toluenului poate fi explicată analog prin e. *de fenilogie* :



E. *de fenilogie* se manifestă și în alte proprietăți fizico-chimice. Astfel, stabilizarea capto-dativă a radicalilor de tip hidrazile explică și stabilitatea excepțională a fenilogilor diarilaminilici capto-dativi :



V. și e. *de venilogie*.

E. *DE ION COMUN* este diminuarea concentrației ionilor de hidrogen ai unui acid slab de către un acid tare (cu care se găsește în soluție în concentrații comparabile), prin deplasarea echilibrului de la dreapta spre stînga. Ionizarea acidului slab :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

este diminuată, concentrația globală a ionilor de hidrogen în soluție fiind determinată în cea mai mare parte de acidul tare.

E. *DE NIVELARE* este e. prin care o serie de acizi și o serie de baze reacționează total cu moleculele unui solvent amfiprotic, ca urmare a tăriei lor proprii în raport cu tăria bazică, respectiv acidă a moleculei acelui solvent. Un astfel de acid sau o astfel de bază poartă denumirea de *acid tare* și respectiv *bază tare* în solventul amfiprotic respectiv. Un astfel de solvent este denumit solvent cu e. de nivelare.

V. *Aciditate și bazicitate*.

E. *DE ORIENTARE* este influența pe care un anumit substituent, preexistent în molecula unui derivat monosubstituit al benzenului, o are asupra poziției altui substituent nou introdus. De exemplu, unii substituenți preexistenți, denumiți de ordinul I, orientează noul substituent în pozițiile *orto* sau *para*, iar substituenții de ordinul II în poziția *meta*. Între substituenții de ordinul I sînt grupele alchil (CH_3, C_2H_5, C_3H_7), halogenii, grupele OH, OR, NH_2, NHR, NR_2, iar dintre cele de ordinul II, grupele NO_2, SO_3H, COOH,

CHO, COR, CN. Substituenții de ordinul I, cu excepția halogenilor, mărește reactivitatea nucleului benzenic în care se află, pe cînd cei de ordinul II au efect invers. Pe baza e. de orientare este posibilă predeterminarea poziției substituenților. (V. și e. electronice.)

E. *DE SOLVENT* este influența exercitată de solvent asupra proceselor chimice. În soluții moleculele substanțelor dizolvate și ale solventului sînt în contact permanent cu un număr de molecule vecine, ce poate varia de la 4 la 12; ca rezultat apar forțe de interacție de natură foarte variată, acțiunea lor fiind denumită prin termenul general de solvatare. Aceste interacții, prezente de obicei în mediile lichide, capătă o importanță deosebită în cazul în care particulele dizolvate sînt reactanți iar moleculele solventului, mediul în care are loc unul sau mai multe procese chimice. Mărimea forțelor de interacție este diferită și ea poate influența viteza reacțiilor chimice sau a altor procese ce au loc. Principalele forme de interacții între solvent și substanțele dizolvate sînt: interacții electrostatice, interacții de dispersie, legături de hidrogen, complecși donor-acceptor. Interacțiile electrostatice (coulombiene) ce se manifestă între sarcina unei particule dizolvate și moleculele solventului polar prezintă importanță în cazul reacțiilor care implică ioni și dipoli în medii polare. Interacțiile de dispersie se manifestă între moleculele nepolare ale solventului sau între moleculele nepolare de solvent și substanță dizolvată. Legăturile de hidrogen apar între moleculele polare, fiind în general legături mai puternice decît celelalte două forme de interacție amintite anterior. Se întîlnesc în alcooli, fenoli, amide, acizi carbonici etc. Complecșii donor-acceptor apar ca urmare a unui transfer parțial de unul sau doi electroni de la o moleculă donoare la una acceptoare; sînt de obicei nestabili, din care cauză nu se pot separa din soluție. Substanțe donoare sînt: hidrocarburile acetilenice, olefinele, unii compuși aromatici, iar substanțe acceptoare, cu mare afinitate pentru electroni sînt: halogenurile metalice, $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$ etc., compușii aromatici cu substituenți electronegativi în ciclu. Prezintă importanță pentru reacțiile chimice complecșii formați între moleculele solventului și cele ale reactantului și complecșii formați între moleculele de reactant. În unele cazuri solventul are rolul unui mediu fizic ce înconjură moleculele de reactant, iar în alte cazuri solventul intră în schimb chimic și poate să nu fie regenerat la sfîrșitul procesului. În acest din urmă caz se spune că solventul exercită un e. chimic asupra reacției, acesta fiind suprapus peste e. fizic. Datorită complexității proceselor, nu există încă o tratare satisfăcătoare a e. *de solvent* asupra reacțiilor chimice. S-au putut obține unele concluzii fie prin studierea reacțiilor în paralel în fază gazoasă și în soluție, fie prin studierea reacțiilor într-o varietate mare de solvenți. Interpretarea datelor experimentale se poate face cinetic pe baza teoriei ciocnirilor sau teoriei complexului activat. Astfel, considerînd o reacție de forma:

$$A + B \rightleftarrows [AB]^{\neq} \rightarrow \text{produși}, \qquad (1)$$

în care A și B sînt molecule de reactanți, iar $[AB]^{\neq}$ — complexul activat (stare intermediară în desfășurarea unei reacții chimice), conform teoriei, constanta de viteză k este exprimată prin relația:

$$k = \varkappa \frac{k_B \cdot T}{h} K^{\neq}, \qquad (2)$$

în care $K^{\neq}$ este constanta de echilibru a procesului de formare a complexului activat, h — constanta lui Planck, k_B — constanta lui Boltzmann, $\varkappa$ — coeficientul de transfer, mai mic sau egal cu unitatea, care exprimă abaterea lui K de la valoarea de echilibru. Exprimînd constanta de echilibru prin activități, a_i, respectiv introducînd coeficienții de activitate γ_i, rezultă:

$$K^{\neq} = \frac{a_{AB^{\neq}}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB^{\neq}} \gamma_{AB}}{C_A C_B \gamma_A \gamma_B} \qquad (3)$$

înlocuind în expresia constantei de viteză se obține:

$$k = \varkappa \frac{k_B T}{h} \cdot K_0^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\neq}}} \qquad (4)$$

în care k_0 are semnificația unei constante de viteză într-un mediu în care coeficienții de activitate ai reactanților și ai complexului activat sînt egali cu unitatea.

Ecuația (4) se numește ecuația Brönsted—Bjerrum. Ea rezolvă în principiu problema influenței exercitate de mediu asupra vitezei de reacție, rămînînd însă problema determinării coeficienților de activitate ai participanților la reacție și mai ales ai complecsului activat. $\gamma_{AB^{\neq}}$ nu se poate determina experimental, dar se poate aprecia în diferite cazuri, iar ecuația (4) se poate utiliza pe baza unei teorii *a priori*. Astfel gradul de solvatare a reactanților și a complexului activat are mare importanță în modificarea vitezei de reacție. Dacă reactanții nu sînt solvatați, iar complexul activat este solvatat, coeficientul de activitate $\gamma_{AB^{\neq}}$ este mai mic decît într-un solvent care nu îl solvatează. Aceasta înseamnă, conform ecuației (4), că reacția se va desfășura cu o viteză mai mare decît într-un solvent ce nu solvatează complexul activat. Dacă reacția se desfășoară într-un solvent ce solvatează reactanții în măsură mai mare decît complexul activat, $\gamma_A \gamma_B$ sînt mai mici, iar reacția se va petrece cu o viteză mai mică decît într-un solvent în care reactanții nu sînt solvatați. În cazul reacțiilor homolitice, formarea complexului activat nu implică redistribuții importante ale sarcinilor electrice între reactanți, deci nu produce modificări ale forțelor de interacție dintre mediu și participanții la reacție. Din acest motiv se poate presupune că pentru astfel de reacții, constanta de viteză nu variază sensibil odată cu schimbarea solventului. În tabelul 1 sînt prezentate valorile

Tabelul 1

Constantele de viteză ale unei reacții homolitice ce are loc în diferite medii

Reacția	Temperatura °C	Mediul	k, s^{-1} sau $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
Descompunerea N_2O_5	20	Fază gazoasă	$1{,}65 \cdot 10^{-5}$
	20	CCl_4	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$
	20	$CHCl_3$	$2{,}80 \cdot 10^{-5}$
	20	CH_3NO_2	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$
Descompunerea azoizobutironitrilului	80	Benzen	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$
	80	Xilen	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
	80	CH_3COOH	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$
	80	Dimetil-*N*,*N*-anilină	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$
	80	$C_{12}H_{25}SH$	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$
	80	CCl_4	$0{,}50 \cdot 10^{-4}$
Dimerizarea ciclopentadienei	50	Fază gazoasă	$0{,}62 \cdot 10^{-5}$
	50	C_2H_5OH	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50	CH_3COOH	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50	Nitrobenzen	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$
	50	CS_2	$0{,}70 \cdot 10^{-5}$
	50	Benzen	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50	CCl_4	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$
	50	Parafină	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$
	50	Ciclopentadienă	$0{,}70 \cdot 10^{-5}$

CHO, COR, CN. Substituenții de ordinul I, cu excepția halogenilor, mărese reactivitatea nucleului benzenic în care se află, pe cînd cei de ordinul II au efect invers. Pe baza e. de orientare este posibilă predeterminarea poziției substituenților. (V. și e. electronice.)

E. *DE SOLVENT* este influența exercitată de solvent asupra proceselor chimice. În soluții moleculele substanțelor dizolvate și ale solventului sînt în contact permanent cu un număr de molecule vecine, ce poate varia de la 4 la 12; ca rezultat apar forțe de interacție de natură foarte variată, acțiunea lor fiind denumită prin termenul general de solvatare. Aceste interacții, prezente de obicei în mediile lichide, capătă o importanță deosebită în cazul în care particulele dizolvate sînt reactanți iar moleculele solventului, mediul în care are loc unul sau mai multe procese chimice. Mărimea forțelor de interacție este diferită și ea poate influența viteza reacțiilor chimice sau a altor procese ce au loc. Principalele forme de interacții între solvent și substanțele dizolvate sînt: interacții electrostatice, interacții de dispersie, legături de hidrogen, complecși donor-acceptor. Interacțiile electrostatice (coulombiene) ce se manifestă între sarcina unei particule dizolvate și moleculele solventului polar prezintă importanță în cazul reacțiilor care implică ioni și dipoli în medii polare. Interacțiile de dispersie se manifestă între moleculele nepolare ale solventului sau între moleculele nepolare de solvent și substanță dizolvată. Legăturile de hidrogen apar între moleculele polare, fiind în general legături mai puternice decît celelalte două forme de interacție amintite anterior. Se întîlnesc în alcooli, fenoli, amide, acizi carbonici etc. Complecșii donor-acceptor apar ca urmare a unui transfer parțial de unul sau doi electroni de la o moleculă donoare la una acceptoare; sînt de obicei nestabili, din care cauză nu se pot separa din soluție. Substanțe donoare sînt: hidrocarburile acetilenice, olefinele, unii compuși aromatici, iar substanțe acceptoare, cu mare afinitate pentru electroni sînt: halogenurile metalice, $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$ etc., compușii aromatici cu substituenți electronegativi în ciclu. Prezintă importanță pentru reacțiile chimice complecșii formați între moleculele solventului și cele ale reactantului și complecșii formați între moleculele de reactant. În unele cazuri solventul are rolul unui mediu fizic ce înconjură moleculele de reactant, iar în alte cazuri solventul intră în schimb chimic și poate să nu fie regenerat la sfîrșitul procesului. În acest din urmă caz se spune că solventul exercită un e. chimic asupra reacției, acesta fiind suprapus peste e. fizic. Datorită complexității proceselor, nu există încă o tratare satisfăcătoare a e. *de solvent* asupra reacțiilor chimice. S-au putut obține unele concluzii fie prin studierea reacțiilor în paralel în fază gazoasă și în soluție, fie prin studierea reacțiilor într-o varietate mare de solvenți. Interpretarea datelor experimentale se poate face cinetic pe baza teoriei ciocnirilor sau teoriei complexului activat. Astfel, considerînd o reacție de forma:

$$A + B \rightleftarrows [AB]^{\neq} \rightarrow \text{produși}, \qquad (1)$$

în care A și B sînt molecule de reactanți, iar $[AB]^{\neq}$ — complexul activat (stare intermediară în desfășurarea unei reacții chimice), conform teoriei, constanta de viteză k este exprimată prin relația:

$$k = \varkappa \frac{k_B \cdot T}{h} K^{\neq}, \qquad (2)$$

în care $K^{\neq}$ este constanta de echilibru a procesului de formare a complexului activat, h — constanta lui Planck, k_B — constanta lui Boltzmann, $\varkappa$ — coeficientul de transfer, mai mic sau egal cu unitatea, care exprimă abaterea lui K de la valoarea de echilibru. Exprimînd constanta de echilibru prin activități, a_i, respectiv introducînd coeficienții de activitate γ_i, rezultă:

$$K^{\neq} = \frac{a_{AB^{\neq}}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB^{\neq}} \gamma_{AB}}{C_A C_B \gamma_A \gamma_B} \qquad (3)$$

Înlocuind în expresia constantei de viteză se obține:

$$k = \varkappa \frac{k_B T}{h} \cdot K_0^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\neq}}} \qquad (4)$$

în care k_0 are semnificația unei constante de viteză într-un mediu în care coeficienții de activitate ai reactanților și ai complexului activat sînt egali cu unitatea.

Ecuația (4) se numește ecuația *Brönsted—Bjerrum*. Ea rezolvă în principiu problema influenței exercitate de mediu asupra vitezei de reacție, rămînînd însă problema determinării coeficienților de activitate ai participanților la reacție și mai ales ai complecsului activat. $\gamma_{AB^{\neq}}$ nu se poate determina experimental, dar se poate aprecia în diferite cazuri, iar ecuația (4) se poate utiliza pe baza unei teorii *a priori*. Astfel gradul de solvatare a reactanților și a complexului activat are mare importanță în modificarea vitezei de reacție. Dacă reactanții nu sînt solvatați, iar complexul activat este solvatat, coeficientul de activitate $\gamma_{AB^{\neq}}$ este mai mic decît într-un solvent care nu îl solvatează. Aceasta înseamnă, conform ecuației (4), că reacția se va desfășura cu o viteză mai mare decît într-un solvent ce nu solvatează complexul activat. Dacă reacția se desfășoară într-un solvent ce solvatează reactanții în măsură mai mare decît complexul activat, $\gamma_A \gamma_B$ sînt mai mici, iar reacția se va petrece cu o viteză mai mică decît într-un solvent în care reactanții nu sînt solvatați. În cazul reacțiilor homolitice, formarea complexului activat nu implică redistribuții importante ale sarcinilor electrice între reactanți, deci nu produce modificări ale forțelor de interacție dintre mediu și participanții la reacție. Din acest motiv se poate presupune că pentru astfel de reacții, constanta de viteză nu variază sensibil odată cu schimbarea solventului. În tabelul 1 sînt prezentate valorile

Tabelul 1

Constantele de viteză ale unei reacții homolitice ce are loc în diferite medii

Reacția	Temperatura °C	Mediul	k, s^{-1} sau $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
Descompunerea N_2O_5	20	Fază gazoasă	$1{,}65 \cdot 10^{-5}$
	20	CCl_4	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$
	20	$CHCl_3$	$2{,}80 \cdot 10^{-5}$
	20	CH_3NO_2	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$
Descompunerea azoizobutironitrilului	80	Benzen	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$
	80	Xilen	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
	80	CH_3COOH	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$
	80	Dimetil-*N*,*N*-anilină	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$
	80	$C_{12}H_{25}SH$	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$
	80	CCl_4	$0{,}50 \cdot 10^{-4}$
Dimerizarea ciclopentadienei	50	Fază gazoasă	$0{,}62 \cdot 10^{-5}$
	50	C_2H_5OH	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50	CH_3COOH	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50	Nitrobenzen	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$
	50	CS_2	$0{,}70 \cdot 10^{-5}$
	50	Benzen	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50	CCl_4	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$
	50	Parafină	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$
	50	Ciclopentadienă	$0{,}70 \cdot 10^{-5}$

constantelor de viteză pentru cîteva reacții homolitice ce au loc în fază gazoasă sau în soluție, în diverși solvenți. În reacțiile heterolitice ce implică o redistribuție considerabilă a sarcinilor între participanții la reacție, influența mediului are o importanță deosebită. Astfel în reacția:

$$CH_3I + Cl^- \rightleftarrows I^{-1/2} \ldots CH_3 \ldots Cl^{-1/2} \rightarrow CH_3Cl + I^- \quad (5)$$

sarcina negativă, inițial purtată exclusiv de ionul Cl^-, se repartizează între atomii de I și Cl. Este de așteptat ca mediul de reacție să aibă o influență considerabilă asupra vitezei de reacție. În tabelul 2 sînt date valorile constantelor de

Tabelul 2

Constantele de viteză relative ale reacției $CH_3I + Cl^-$ în diferite medii, la 25°C

Solventul	Constanta de viteză relativă
CH_3OH	1
$HCONH_2$	12,5
$HCONHCH_3$	43,5
$HCON(CH_3)_2$	$1{,}2 \cdot 10^6$
$CH_3CON(CH_3)_2$	$7{,}4 \cdot 10^6$

viteză pentru reacția (6) ce are loc în diferiți solvenți. Coeficienții de activitate γ_A, γ_B și $\gamma_{AB^{\neq}}$ depind de asemeni de proprietăți ale mediului cum sînt: constante dielectrice, sarcini electrice, natura chimică etc. Ecuația Brönsted poate să redea dependența constantei de viteză de acești factori. În soluții diluate, coeficientul de activitate al unui ion în soluție se poate exprima prin ecuația Debye-Hückel:

$$\lg \gamma_i = -1{,}82 \cdot 10^6 \; D^{-3/2} T^{-3/2} z^2 \sqrt{J}, \quad (6)$$

în care D este constanta dielectrică; z — sarcina ionului; I — tăria ionică, definită de Lewis prin ecuația: $J = 1/2 \sum_i z_i^2 C_i$, C_i — fiind concentrația ionului. Înlocuind ecuația (6) în ecuația (4) se obține relația:

$$k = k_0 e^{8{,}37 \cdot 10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z_A z_B \sqrt{J}} \quad (7a)$$

sau

$$\lg k_0 = \lg k_0 + 3{,}65 \cdot 10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z_A z_B \sqrt{J} \quad (7b)$$

Ecuațiile (7) se folosesc pentru a studia influența tăriei ionice asupra constantei de viteză. Ecuația a fost verificată experimental pentru multe cazuri. Influența tăriei ionice asupra constantei de viteză se numește e. *salin*. Aceasta se manifestă numai la reacțiile între doi ioni; dacă unul din reactanți este o moleculă neutră, $z_A = z_B = 0$, constanta de viteză este independentă de tăria ionică. De remarcat că, odată cu creșterea tăriei ionice, viteza de reacție k crește dacă ionii au același semn și scade, dacă ionii au semn contrar. Variațiile sînt cu atît mai mari cu cît produsul $z_A z_B$ este mai mare. Ecuația Debye-Hückel are un caracter aproximativ, fiind valabilă numai pentru soluții diluate. În cazul soluțiilor concentrate ecuația nu mai este riguroasă, deoarece se produc asocieri între ioni, ceea ce duce la scăderea tăriei ionice. E. de sare descris, numit e. de sare primar, diferă de e. de sare secundar. Influența pe care o exercită tăria ionică a soluției asupra vitezei de reacție, influență cauzată de variația concentrației unui ion oarecare ce intervine în reacție, se numește e. de sare secundar. Acesta se manifestă îndeosebi în soluții de electroliți slabi. Astfel tăria ionică a soluției influențează prin valoarea sa concentrația ionilor ce rezultă din disocierea electroliților slabi. Concentrația anionului unui acid slab oarecare HA este determinată de relația: $\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a$. Știind că $a = C\gamma$, concentrația anionului va fi determinată prin relația:

$$C_A \cong \sqrt{\frac{K_a a_{HA}}{\gamma_{H^+} \gamma_A}} \quad (8)$$

Valorile γ_{H^+} și γ_A scad cu creșterea tăriei ionice conform ecuației (6), deci C_A va crește. Creșterea concentrației anionului determină accelerarea reacției în care participă acest anion. E. poate fi exprimat printr-un factor de corecție adus ecuației Debye-Hückel.

$$\lg \gamma_i = -Qz^2\sqrt{J} + B_i J \quad (9)$$

în care B_i este o constantă empirică.

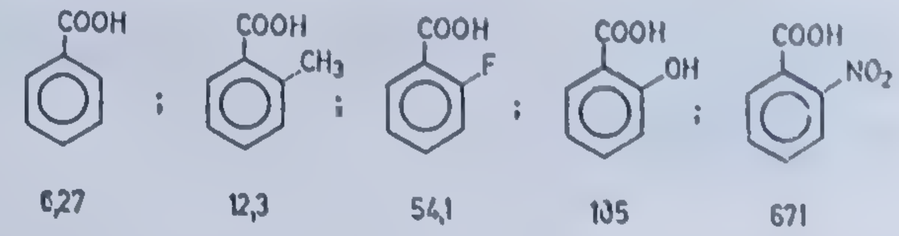
Bibl.: Benson, W., *The fondation of chemical kinetics*, Mc. Graw-Hill, New York, 1960; Laidler, K. J., *Chemical kinetics*, Mc. Graw-Hill, New York, 1965; Amis, E., *Solvent effect on reaction rates and mechanisms*, Mc. Graw-Hill, New York, 1966; Emanuel, E., Knorre, D., *Cinétique chimique*, Mir, Moskva, 1975.

E. *DE VECINĂTATE* reprezintă modificarea proprietăților conferite de prezența unei grupe funcționale de către o altă grupă vecină cu aceasta.

E. *de vecinătate* își pot avea originea fie în geometria moleculei, fie în reactivitatea grupărilor implicate precum și în combinarea acestor cauze.

1. E. de vecinătate de natură sterică (v. E. *sterice*)

Grupa vecină, prin poziția și volumul ei, poate împiedica accesibilitatea centrului de reacție (răsfrîngere asupra reactivității compusului), sau poate impune o anumită geometrie moleculei (răsfrîngere asupra proprietăților fizice și chimice ale moleculei). E. produs este maxim cînd cadrul molecular este rigid și grupele vecine sînt obligate a fi continuu în strînsă vecinătate. Compușii aromatici, cum ar fi acizii benzoici *orto*-substituiți constituie un astfel de exemplu:



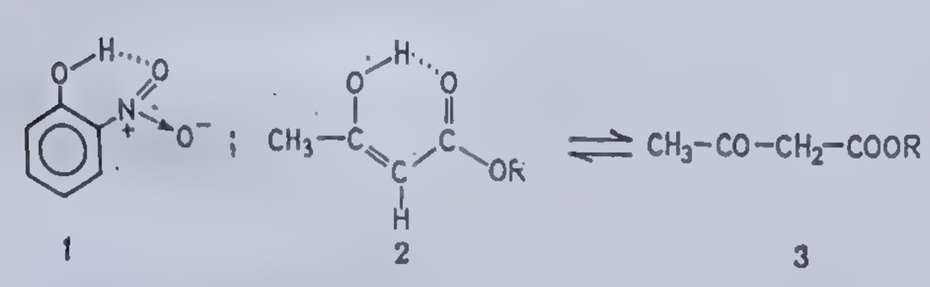
$10^5 K_a$	6,27	12,3	54,1	105	671

Indiferent de natura e. inductive (+ I sau − I) sau a celor de conjugare (+ E sau − E), e. produs de substituent este îndreptat în același sens, deși în seria acizilor benzoici *meta* și *para* substituiți, numai grupele cu e. − I și − E produc o creștere a constantelor de aciditate K_a. Grupe ca metil (în *meta* și *para*), fluor, hidroxi și metoxi (numai în *para*, unde se poate produce e. de conjugare) scad valoarea lui K_a în raport cu a acidului benzoic nesubstituit (v. *Constante de substituent*). Un asemenea e. *de vecinătate* se numește *orto*-e.

Acest *orto*-e. se datorește unei influențe sterice produse de substituent asupra grupei carboxil vecine. Peste acest e. se suprapune e. inductiv și electromer normal al acestor grupe. *Orto*-e. în seria compușilor aromatici pot avea și alte cauze în afara celor de natură sterică.

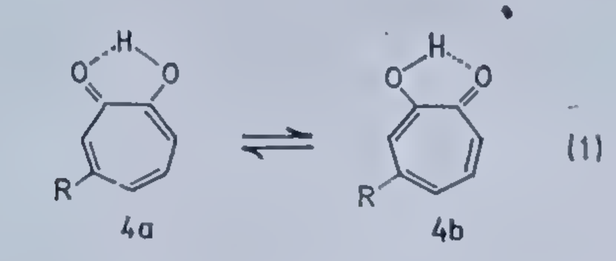
2. E. de vecinătate de natură electrică

Grupe vecine încărcate electric diferit se vor atrage electrostatic. Astfel de grupe pot fi grupe de carboxilat, $-COO^-$, sulfonat, $-SO_3^-$ etc., alături de grupe „oniu", $-\overset{+}{N}H_3$, $-\overset{+}{N}R_3$, $-\overset{+}{S}R_2$ etc. Atracțiile electrostatice între aceste grupe conținute în aceeași moleculă pot stabiliza o anumită geometrie moleculară, cum este cazul la proteine și alți compuși similari. La fel, grupe sau nuclee sărace în electroni pot fi atrase de grupe conținînd atomi puternic atrăgători de electroni. Asemenea e. *de vecinătate* determină apariția de legături de hidrogen intramoleculare, ca în cazul compușilor 1—2, 4—5:

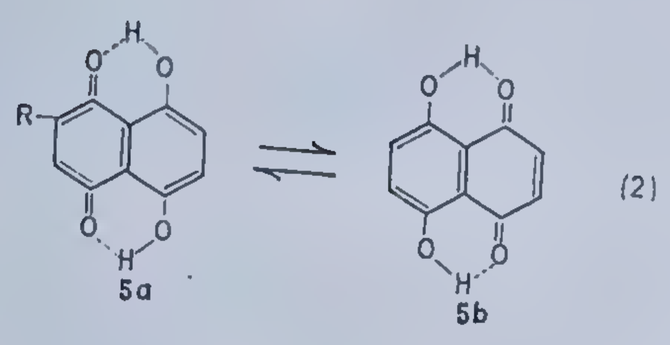


1 2 3

Legătura de hidrogen intramoleculară în *o*-nitrofenolul 1 nu se poate stabili la nitrofenolii izomeri cu acesta, aceștia din urmă formînd numai legături de hidrogen intermoleculare. *o*-Nitrofenolul este astfel mai volatil decît ceilalți izomeri, putînd fi separat de aceștia prin antrenare cu vapori de apă. Echilibrul ceto-enolic în esterii β-cetonici poate fi influențat de stabilirea de legături de hidrogen intramoleculare în cazul formei enolice (de exemplu 2). În orice caz, enol-esterul este mai volatil și poate fi separat în cazul esterului acetil acetic prin fracționare. La tropolone 4 și naftazarine 5, stabilirea legăturii de hidrogen intramoleculare conferă atomilor de hidrogen o mobilitate foarte mare, care se manifestă prin absența decelării de izomeri posibili (*4a* și *4b*, respectiv *5a* și *5b*):

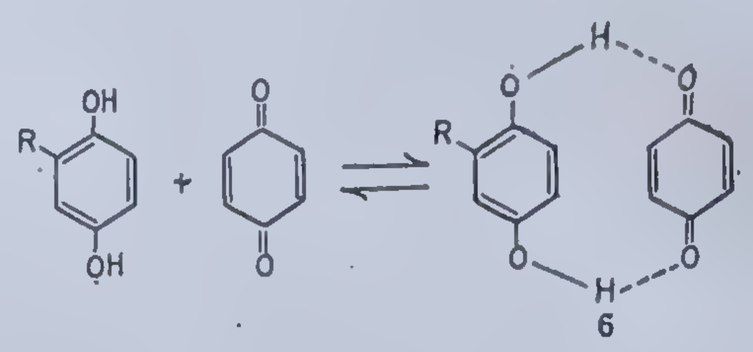


4a 4b (1)



5a 5b (2)

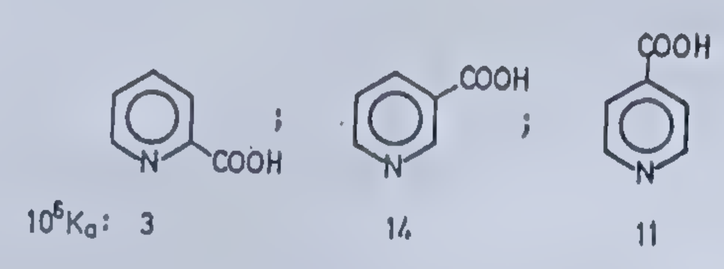
Este de menționat faptul că naftazarinele sînt similare chinhidronelor rezultate din chinone și hidrochinone (3). În chinhidrone fiecare inel își păstrează individualitatea. Mobilitatea hidrogenului în 5 este astfel determinată de intimitatea mai mare realizată prin vecinătatea dintre cele două grupe diferite:



(3)

6

Asemenea legături intramoleculare se pot stabili și în sisteme conținînd atomi de azot vecin. Astfel, în seria acizilor carboxilici ai piridinei, constantele de aciditate variază în felul următor cu poziția grupei carboxil:

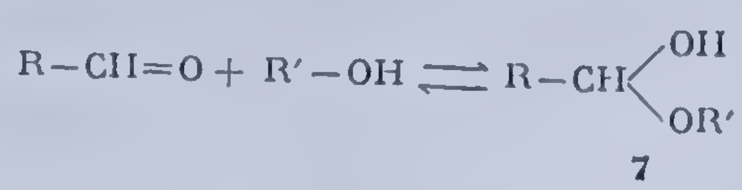


$10^6 K_a$: 3 14 11

Dintre cei trei acizi, izomerul α, acidul picolinic, se decarboxilează cel mai ușor, deși se știe că ușurința decarboxilării este direct legată de tăria acidului, ușurința cu care grupa carboxil ionizează. Aciditatea mai slabă a acidului picolinic pare de asemenea surprinzătoare, e. inductiv atrăgător de electroni al atomului de azot trebuind să se manifeste cel mai puternic în poziția α. Explicația pentru aceste dezacorduri este că atomul de azot vecin atrage protonul din acidul picolinic, acesta fiind mai strîns legat în moleculă decît în ceilalți doi izomeri (scăderea acidității), dar totodată ușurează ionizarea carboxilului vecin (creșterea ușurinței la decarboxilare).

3. Interacțiuni chimice reversibile între grupele funcționale vecine diferite

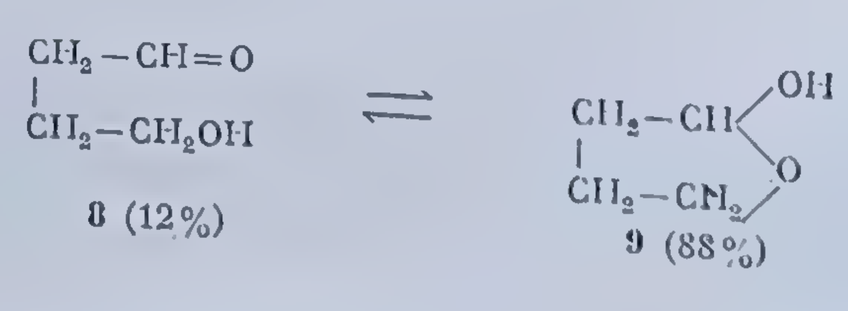
Grupele vecine pot interacționa chimic între ele printr-un proces reversibil care să nu anihileze în întregime proprietățile funcțiilor respective. Astfel, formarea reversibilă de semiacetali:



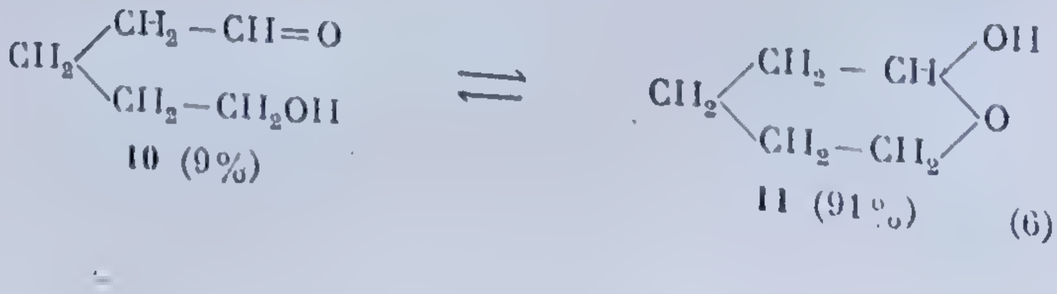
(4)

7

este mult îndreptată spre stînga, cu puține excepții, semiacetalii 7 neputînd fi izolați în stare pură. În caz că grupele funcționale sînt conținute în aceeași moleculă, echilibrul se poate deplasa spre dreapta:

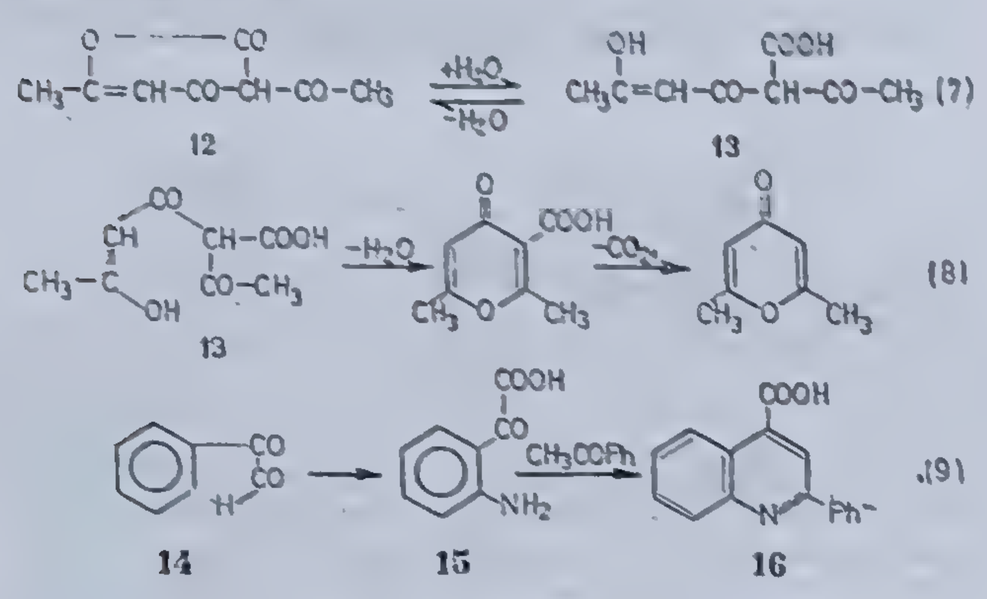


8 (12%) 9 (88%) (5)



10 (9%) 11 (91%) (6)

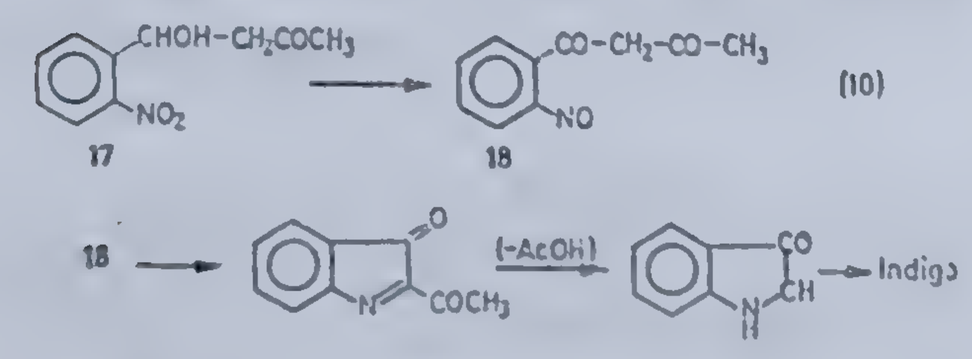
Compușii 8—9 și respectiv 10—11 prezintă interes prin asemănarea lor cu monozaharidele (v. *Monozaharide*). Deplasarea echilibrului spre dreapta este rezultatul unei entropii deosebit de favorabile ciclizării. Grupa carbonil din acești compuși prezintă o reactivitate practic normală cu a compușilor aciclici. La monozaharide, forma semiacetalică ciclică este încă mai stabilă decît la aldehidele 8 și 10, în stare solidă acestea existînd numai sub formă ciclică. Echilibrul ciclizării fiind însă rapid, și monozaharidele dau majoritatea reacțiilor grupei aldehidice (de exemplu, cu fenilhidrazină, cu hidroxilamină etc.). Se cunosc și exemple la care echilibrul de modificare este practic complet deplasat la dreapta. Produșii astfel modificați pot fi însă folosiți în locul compușilor aciclici, datorită transformării acestora în produșii inițiali. Cîteva exemple de acest fel implică acidul dehidracetic 12, isatina 14 etc.:



Într-adevăr, acidul dehidracetic poate fi transformat prin procesul (8) în dimetil-γ-pironă, iar isatina în atofanul 16. Prin aceasta, compușii respectivi se comportă ca și cum ar avea formele aciclice corespunzătoare, 13 și respectiv 15.

4. Interacțiuni chimice ireversibile

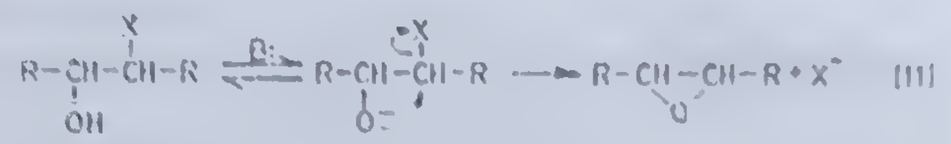
Apropierea a două grupe funcționale diferite poate duce la interacțiuni ireversibile, prin care se distruge individualitatea grupelor respective. Un orto-e. de natură diferită exemplului citat mai înainte este transformarea *o*-nitrohidroxicetonei 17 în indigo, la tratare cu hidroxid de sodiu. Are loc în primă fază reducerea grupei nitro la nitrozo, pe seama funcției alcoolice din moleculă, urmată de ciclizare și scindare acidă a β-dicetonei formate:



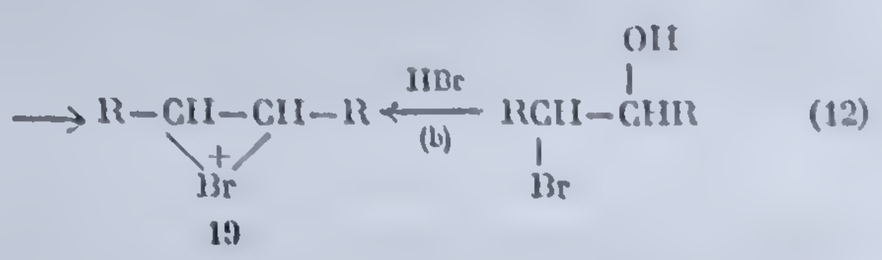
Reducerea nitrobenzenului cu alcool necesită mediu neapos și o bază mult mai puternică, alcoxidul corespunzător. Vecinătatea celor două grupe în moleculă ușurează procesul de oxido-reducere (10).

5. Participarea grupelor vecine în procese chimice (neighbouring effects)

Un *e.* de vecinătate, diferit de cele prezentate mai sus, este implicarea grupelor vecine într-un proces având loc la un centru de reacție apropiat din moleculă. E. acestei participări se oglindește în reactivitatea și stereochimia procesului. O participare eficace a grupelor vecine produce o accelerare a vitezelor de reacție, uneori spectaculoasă, și care a fost denumită de S. Winstein *asistență anchimerică*. Observarea asistenței anchimerice nu este obligatorie în procesele decurgînd cu participarea grupei vecine, deși aceasta constituie un criteriu experimental valoros pentru diagnosticarea participării. Obligatorie este observarea unei anumite stereochimii, în acord cu mecanismul admis. Procesul participării grupei vecine la centrul de reacție duce la un produs ciclic care poate fi stabil, ca în exemplul formării epoxizilor prin reacție *SN*2 intramoleculară:

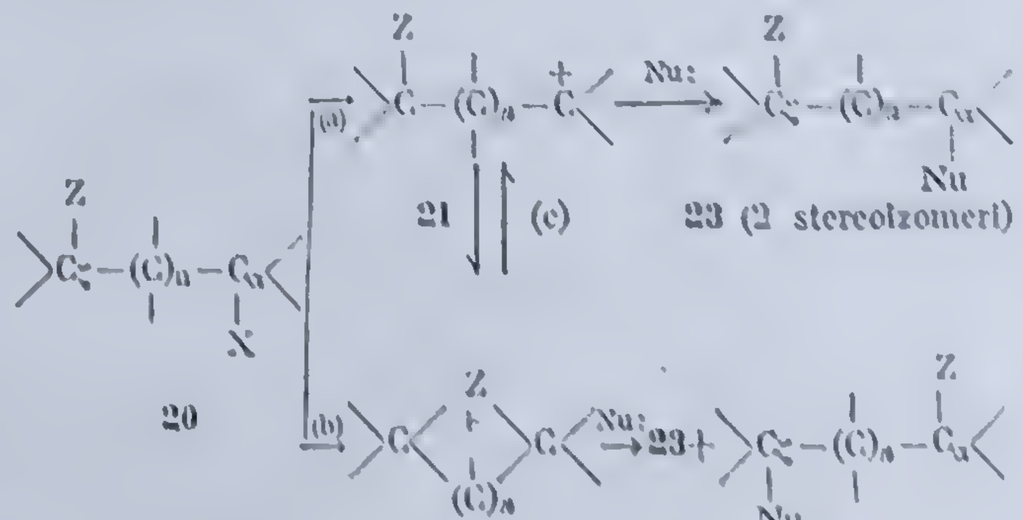


dar de regulă este instabil, transformîndu-se în produșii izolați. Exemple de asemenea intermediari sînt așa-numiții *ioni cu punte*, cum ar fi ionul de haloniu 19:

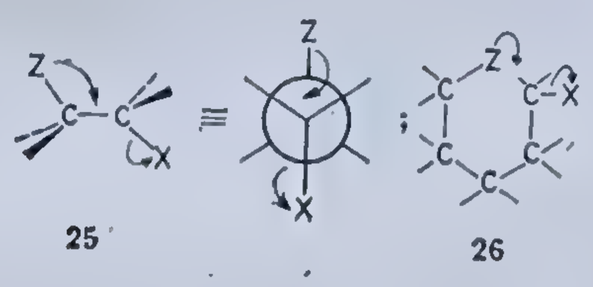


Din punct de vedere istoric, ionii de haloniu de tip 19 au fost primii ioni cu punte propuși în literatură (I.Robers și G. E. Kimball, 1937), pentru a explica stereochimia adiției halogenilor la alchene. Scurtă vreme după aceea, ei au fost observați și în substituții nucleofile, de exemplu, în transformarea unei bromhidrine în dibrom derivat (S. Winstein și H. J. Lucas, 1939). Participarea grupelor vecine, în special în reacții *SN*, a fost sistematic studiată de S. Winstein ulterior. Alte contribuții meritorii în acest domeniu le-au adus P. D. Bartlett, H. C. Brown, D. J. Cram, G.A. Olah, H. G. Richey, J. D. Roberts, R. Schleyer, H. Tanida și mulți alții.

a. *Participarea de grupe vecine în reacții SN.* În compusul 20, în vecinătatea centrului de reacție (C_α) se găsește o grupă Z. Intermediarul cu punte 22 poate rezulta fie din carbocationul 21 format inițial (calea (a) + (c)), fie direct din 20, grupa Z deplasînd grupa fugace X printr-un proces *SN*2 intramolecular:

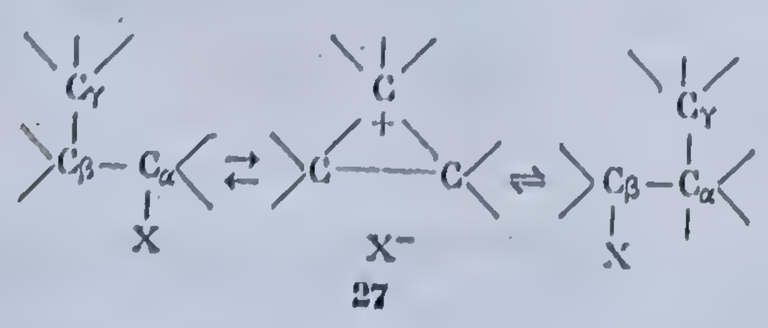


Formarea intermediarului cu punte **22** din carbocationul **21** va fi un fenomen termodinamic. Dacă sistemul are timp să ajungă la echilibru, va predomina acea specie care este mai stabilă. Calea (b), formarea lui **22** direct din **20** prin participarea lui Z la centrul de reacție este un fenomen cinetic. Din această cauză, argumentul cinetic este obligatoriu și hotărîtor în admiterea unui mecanism decurgînd prin astfel de intermediari. Reacția lui **22** cu nucleofilul va implica un alt proces *SN*2, de data aceasta intermolecular, ducînd la un produs normal de reacție **23** (atac C_α) și un produs transpus **24** (atac C_ζ). Identificarea produsului transpus este un argument în formarea lui **22**, fără însă a se putea spune dacă acest intermediar s-a format direct sau a provenit din carbocationul **21**. Reacțiile *SN*2 sînt reacții stereospecifice, decurgînd cu inversia configurației. Intervenția celor două procese *SN*2, unul intramolecular și celălalt intermolecular, va determina ca procesul asistat de grupa vecină să decurgă stereospecific, cu păstrarea configurației la C_α în produsul netranspus **23** și inversarea acesteia în produsul transpus, **24**. Argumentul stereochimic o constituit argumentul cel mai important în identificarea reacțiilor implicînd intermediari cu punte. Pentru ca o grupă Z să ia parte la reacție, este necesar să se îndeplinească anumite condiții și anume: i) Pentru ca procesul (b) să beneficieze de o entropie de activare mare, este necesar ca Z să se afle în imediata vecinătate a centrului de reacție (în **20**, $n = 0$; $\zeta = \beta$). Chiar dacă în acest caz se închide un inel de trei tensionat, conformația stabilă este tocmai acea conformație (**25**) care poate permite lui Z să producă atacul *SN*2:



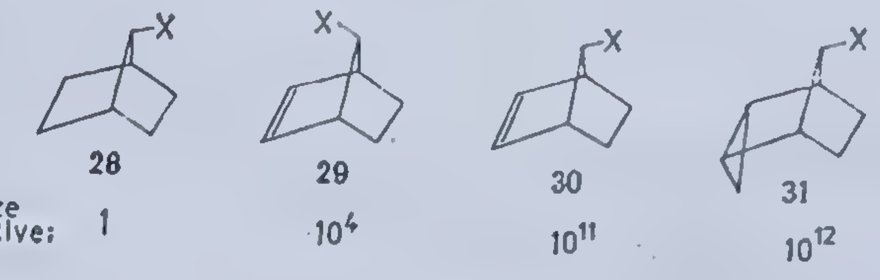
25 **26**

Dacă grupa Z este mai depărtată în moleculă (de exemplu, $n = 3$), în ciuda închiderii unui ciclu lipsit de tensiune (6 atomi) procesul este defavorizat entropic. Din foarte multe conformații posibile, numai una (**26**) și nu cea mai stabilă poate permite participarea lui Z la centrul de reacție. ii) Grupa Z trebuie să posede o anumită nucleofilicitate. Astfel, grupele încărcate negativ (de exemplu, $-O^-$, în formarea de epoxizi) sînt mult mai eficace decît o grupă formal neutră, posedînd electroni neparticipanți (halogen, oxigen, azot), sau electroni π (duble legături alchenice, aril vecin etc.) Condiția nu este însă drastică, deoarece chiar o legătură σ_{C-C}, situată într-o poziție favorabilă, poate acorda o asistență substanțială la centrul de reacție. În acest caz rezultă așa-numiții *ioni neclasici* **27** (*nonclassical ions*, J. D. Roberts, 1951) sau mai corect *ioni de carboniu* (G. A. Olah, 1972), în care un atom de carbon are o covalență mai mare de 4. Prototipul acestor intermediari este ionul de metoniu, CH_5^+ (v. *Carbocationi*). Participarea legăturilor σ vecine este un fenomen banal în reacțiile de transpoziție Wagner-Meerwein, implicînd migrări de grupe alchil:

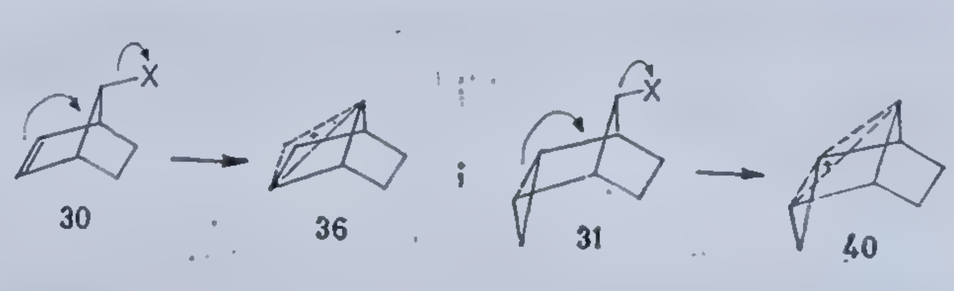


27 (13)

Ca și alte procese concertate, procesul (13) este stereospecific, el implicînd păstrarea configurației la C_γ și inversarea configurațiilor la C_α și C_β. În tabelul 1 sînt date și alte exemple de reacții de participare implicînd intermediari „neclasici". iii) Pentru a se putea observa un e. de accelerare a vitezelor de reacție, este necesar ca e. inductiv al grupei vecine să fie neglijabil. Această condiție este greu de satisfăcut deoarece, excepînd grupele negative (cu e. $+I$), celelalte grupe vecine de interes (v. tabelul 1) au e. inductive $-I$ puternice, care vor fi resimțite cu atît mai puternic cu cît grupa Z este mai apropiată de centrul de reacție (adică tocmai în cazul entropic favorabil). O soluție este de a depărta grupa vecină de centrul de reacție, astfel ca efectul I să fie neglijabil și de a rigidiza sistemul în acea geometrie în care participarea grupei vecine este geometric posibilă. Un exemplu este furnizat de solvoliza unor derivați de biciclo[2.2.1]-heptan:

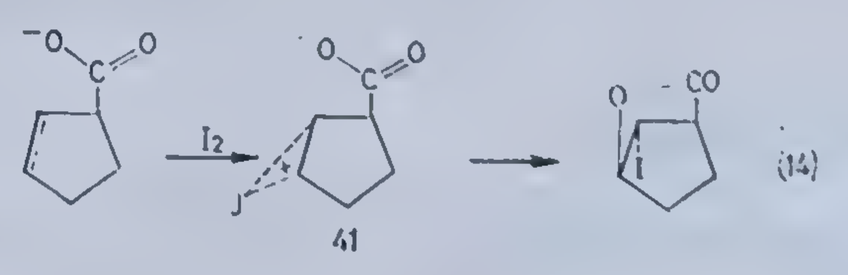


În compusul nesaturat **30** dubla legătură este destul de depărtată de centrul de reacție. Poziția ei este însă favorabilă participării la ionizarea legăturii C_7-X. Într-adevăr, în comparație cu compusul saturat **28**, la care ionizarea decurge neasistată de grupe vecine, derivatul **30** reacționează de 10^{11} ori mai rapid (Winstein, Woodward și colab.). Este interesant că și un ciclopropan vecin grefat pe același sistem rigid (**31**) produce o asistare a ionizării, mai spectaculoasă decît în cazul lui **30** (H. Tanida și colab., 1967). În amîndouă cazurile se formează intermediari neclasici, **36** și **40**:

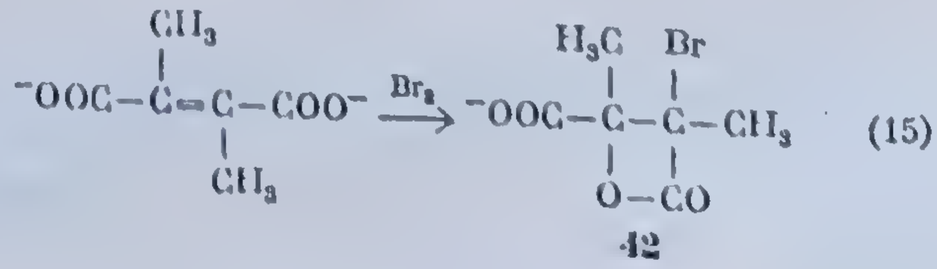


În momentul de față există o literatură imensă privind participarea grupelor vecine în reacții de substituție.

b. *Participarea de grupe vecine în alte reacții elementare.* Participarea de grupe vecine a fost observată în toate procesele în care intermediarii „clasici" de reacție sînt deficitari în electroni, de exemplu carbocationi. Un astfel de exemplu îl constituie reacțiile de adiție, un exemplu cunoscut de mai multă vreme fiind iodo-lactonizarea în adiția iodului la acizi β,γ-nesaturați:

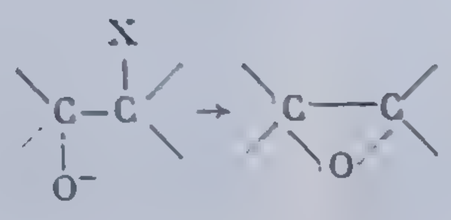
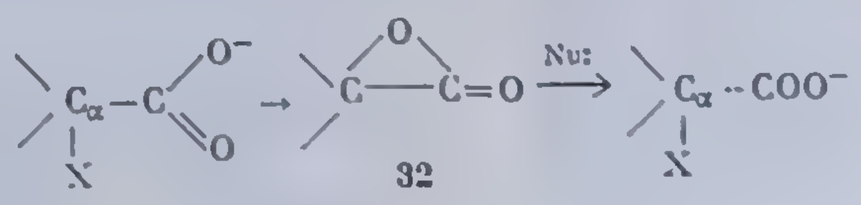
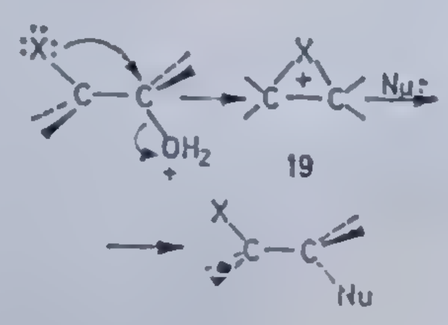
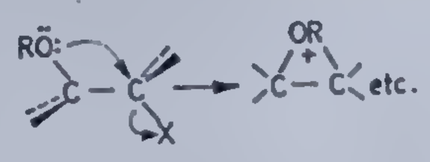
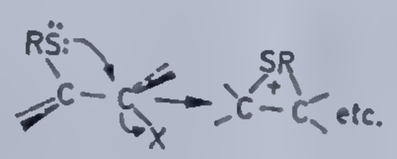
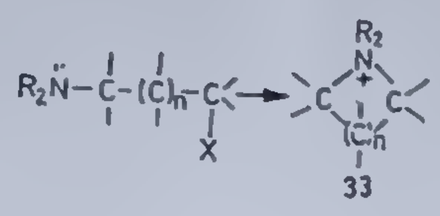
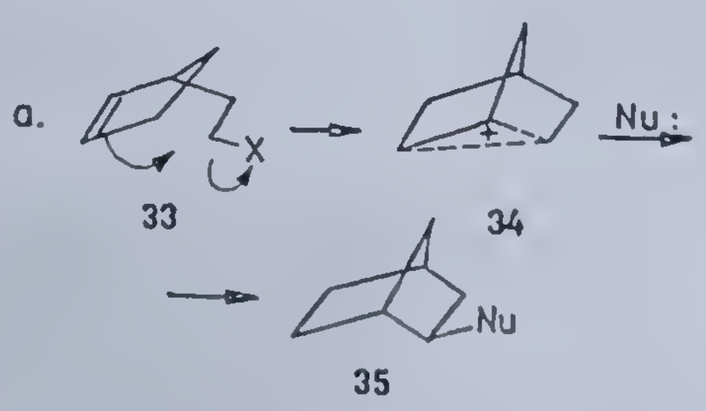
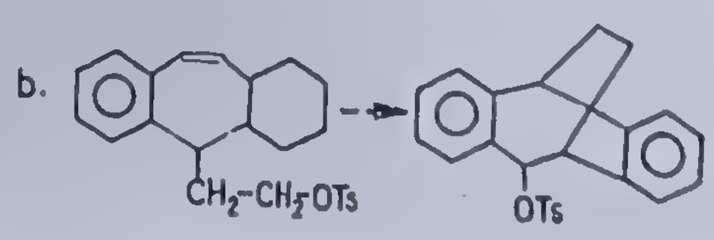


Reacția (14) și-a găsit recent numeroase aplicații practice, de exemplu în sinteza de prostaglandine (Corey). În asemenea procese se închid cicluri netensionate, de 5 și 6 atomi. Se cunoaște și un exemplu de închidere a unui ciclu β-lactonic (Bartlett):

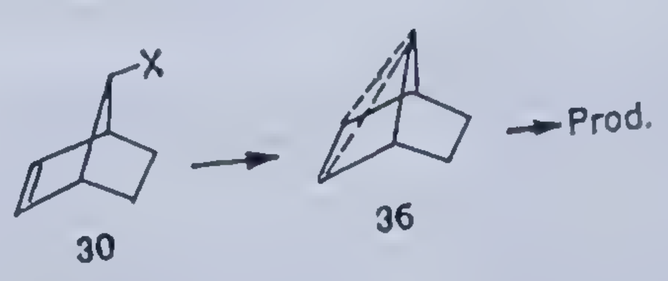
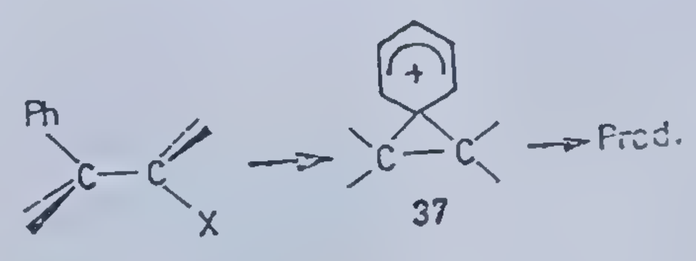
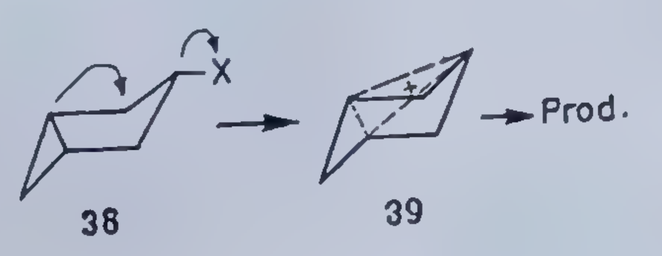
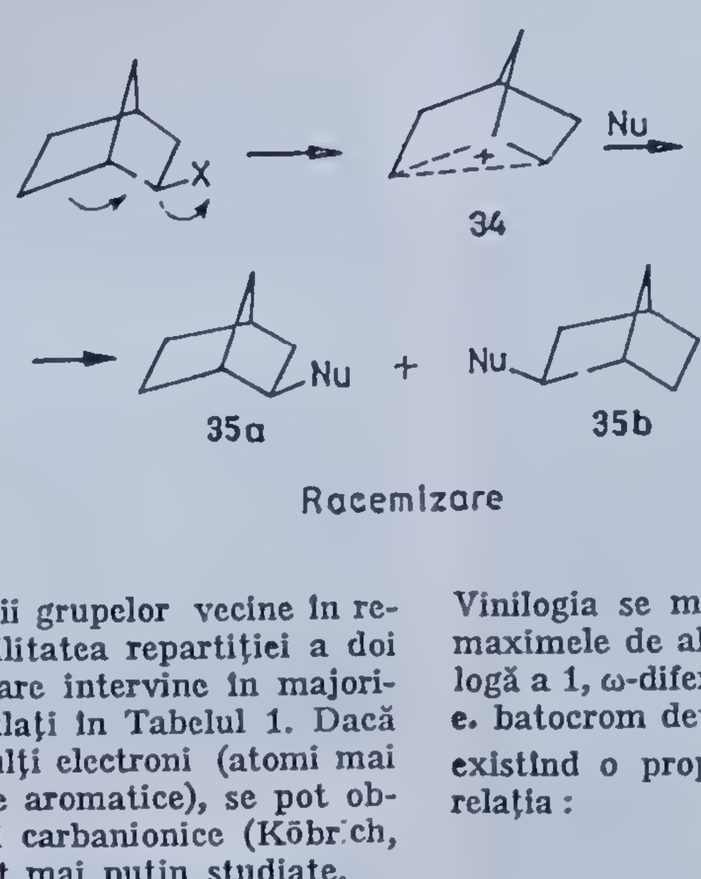


Tabelul 1

Participarea de grupe vecine în reacţii de substituţie nucleofilă la carbonul saturat

Nr. crt.	Grupa vecină	Formularea generală sau exemple	Observaţii
	Grupe ionice		
1	$-O^-$		Reacţie aplicată în industrie şi laborator pentru obţinerea de epoxizi.
2	$-COO^-$	 32	Păstrarea configuraţiei la C_α. Stereochimia procesului observată iniţial de Walden (1895). Intermediarul 32 propus de Winstein (1939).
	Grupe posedînd electroni neparticipanţi		
3	Halogen vecin :	 19	Argument stereochimic şi cinetic (Winstein şi Lucas, 1939).
4	Oxigen vecin :		Participare slabă (oxigenul puternic electronegativ).
5	Sulf vecin :		RS mai eficace ca RO de 10^4 ori (S mai puţin electronegativ ca O).
6	Azot vecin :	 33	R_2N foarte eficace. Chiar şi în poziţie mai depărtată, $n = 1$, factorul de accelerare este 10^4.
	Duble legături vecine		
7	În sisteme admiţînd echilibre conformaţionale :	a.  33 34 35	Argument cinetic (factor de accelerare între 10 şi 10^3, funcţii de dizolvant), proces decurgînd cu transpoziţie 100% şi stereospecific (se formează exclusiv exo—35 (Bartlett, 1965).
		b. 	Argumentat prin produşi de reacţie şi prin cinetică (Neniţescu, Ciorănescu et al.).

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Grupa vecină	Formulare generală sau exemple	Observaţii
8	În sisteme rigide	 30 36	
9	Aril vecin	 37	Intermediarul ion de fenoniu propus iniţial de D. J. Cram (1949).
10	Ciclopropan vecin	 38 39	Winstein 1961; Un sistem mai rigid ca **38** este **31**.
11	Alchil vecin	 34 35a 35b Racemizare	Argumente cinetice, stereochimice, RMN (observare directă a intermediarului cu punte) (Winstein, lucrări începute în 1949).

Observarea cu precădere a participării grupelor vecine în reacţii cationice se explică prin posibilitatea repartiţiei a doi electroni între 3 centre, repartiţie care intervine în majoritatea formării intermediarilor formulaţi în Tabelul 1. Dacă grupa vecină poate acomoda mai mulţi electroni (atomi mai grei, putînd utiliza orbitali *d*, nuclee aromatice), se pot observa asemenea procese şi în reacţii carbanionice (Köbrich, 1967). Aceste aspecte sînt însă mult mai puţin studiate.

Bibl.: Badea, F., *Mecanisme de reacţie în chimia organică*, ed. II-a, Ed. Ştiinţifică, cap. III şi IV, 1973.

E. *DE VINILOGIE*, transmiterea influenţei electronice a unui substituent printr-o dublă legătură sau un şir de duble legături conjugate. Astfel, condensarea Claisen cu ester oxalic a acetatului de etil merge la fel la vinilogul său, esterul crotonic, şi cu vinilogul următor, esterul sorbic:

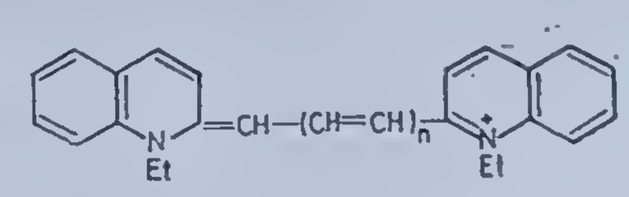
$$CH_2COOEt \qquad CH_3-CH=CH-COOEt$$
$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$
$$CH_2-COOEt \qquad CH_2-CH=CH-COOEt$$
$$| \qquad\qquad\qquad |$$
$$CO-COOEt \qquad CO-COOEt$$

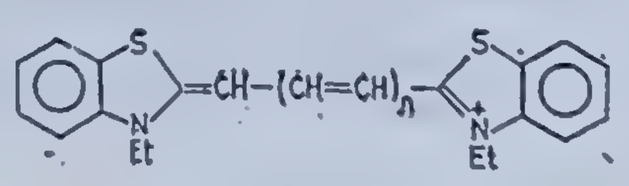
$$CH_3-(CH=CH)_2-COOEt$$
$$\downarrow$$
$$CH_2-(CH=CH)_2-COOEt$$
$$|$$
$$CO-COOEt$$

Vinilogia se manifestă şi în proprietăţi fizice, de exemplu maximele de absorbţie în spectrele electronice. În seria vinilogă a 1, ω-difenil-polienelor conjugate, $Ph-(CH=CH)_n-Ph$ e. batocrom devine din ce în ce mai redus cu creşterea lui n, existînd o proporţionalitate liniară între λ_{max} şi $\sqrt{n}$ după relaţia:

$$\lambda_{max} = a + bn^{1/2}$$

Însă în seria vinilogă a cianinelor chinolinice sau benzotiazolice:





e. batocrom creşte liniar cu creşterea lui n, după relaţia:

$$\lambda_{max} = a + bn$$

Această creştere rapidă (spre deosebire de 1, ω-difenilpoliene) permite obţinerea unor compuşi ale căror benzi de absorbţie electronică se situează în infraroşu. Asemenea cianine sînt utile pentru sensibilizatori fotografici sau pentru laseri cu coloranţi.
V. şi e. *de fenilogie*.

F. *ELECTRONICE* ale unui substituent sau ale unei grupe dintr-o moleculă sînt deplasările de electroni avînd loc *de la* sau *înspre* această grupă, prin intermediul legăturilor chimice din moleculă, sau direct prin spaţiu. În acest din urmă caz, acestea se mai denumesc şi e. *de cîmp*. Unele dintre aceste deplasări pot fi formale, în raport cu o repartiţie ipotetică a electronilor sugerată de formulele clasice folosite. Repartiţia reală a electronilor poate fi sugerată grafic prin săgeţi drepte incluse în legătură (1), sau prin săgeţi curbe (2), indicînd sensul deplasării:

1 2

Ca rezultat al acestor deplasări, legăturile pot deveni polare, pot avea loc redistribuiri ale sarcinilor pozitive şi negative din moleculă, ceea ce se indică pe formule prin sarcini parţiale ($\delta+$, $\delta-$ etc.), în dreptul nucleelor care resimt e. *electronice*. Un asemenea e. *electronic* se numeşte e. *electronic static* şi el este caracterizat prin intensitate (sarcinile parţiale efectiv resimţite de nucleele implicate din moleculă) şi prin direcţia sa (de la polul pozitiv înspre polul negativ). Există două mecanisme diferite care provoacă deplasările electronice, unul dintre acestea corespunzînd unui *mecanism inductiv*, iar celălalt unui *mecanism de conjugare*. Pe lîngă aceste deplasări formale de electroni pot avea loc şi deplasări efective de electroni, la cererea unui reactant. E. *electronice* astfel provocate se denumesc e. *electronice dinamice*, caracterizîndu-se la rîndul lor prin intensitate şi direcţie. Deplasările electronice corespunzînd e. statice, fiind numai *parţiale* în direcţia deplasării, au intensităţi mai mici decît deplasările dinamice, care pot deveni *totale* în sensul pe care îl au. E. statice au rolul de a stabiliza molecula, e. dinamice uşurează producerea reacţiei. Din această cauză, e. dinamice nu influenţează decît reactivitatea moleculei, în timp ce e. statice acţionează deopotrivă proprietăţile fizice şi chimice ale moleculei. E. electronice dinamice, la rîndul lor, sînt provocate de mecanismul inductiv şi mecanismul de conjugare. Vor exista astfel două e. inductive (I), unul static (I_s) şi unul dinamic (I_d), denumit şi mecanism inductometric, precum şi două e. de conjugare, unul static (E_s) şi unul dinamic (E_d). Acestea din urmă sînt ambele denumite e. electromere (E), deşi Ingold (1953) denumea pe primul dintre ele (E_s) drept e. mezomeric (M).

A. E. inductive

E. inductiv poate fi definit ca un e. datorat tendinţei unor atomi sau grupe de atomi de a atrage sau respinge electronii. Simbolizarea grafică a fenomenului constă în utilizarea unei săgeţi cu vîrful îndreptat spre atomul atrăgător de electroni, $-C \rightarrow X$. Deoarece acelaşi simbol se utilizează şi pentru legăturile semipolare coordinative, pentru e. inductiv ar fi mai potrivită utilizarea simbolului $\rightarrow$—, deci $-C \rightarrow - X$, în loc de $-C \rightarrow X$.

1. *Mecanismul deplasării inductive*

Repartiţia uniformă, egală, a celor doi electroni ai unei legături covalente între cele două nuclee participante nu se realizează decît dacă cele două nuclee sînt identice, pentru molecule diatomice (3) iar pentru molecule poliatomice, dacă nucleele sînt identice şi sînt identic legate de alţi liganzi (4—5). În molecule ca 1 (două nuclee diferite), sau ca 6 (nuclee identice, dar diferit substituite), electronii legăturii vor aparţine într-o măsură mai mare unuia dintre atomi (care se va încărca cu o sarcină parţial negativă) decît celuilalt (care va dobîndi astfel o sarcină parţial pozitivă):

$$\underset{3}{Cl-Cl};\quad \underset{4}{HO-OH};\quad \underset{5}{H_3C-CH_3};\quad \underset{6}{\overset{\delta\delta+}{H_3C_\beta}-\overset{\delta+}{C_\alpha}H_2 \rightarrow \overset{\delta-}{Cl}}$$

În 1, nucleul atomului de clor, cu o sarcină nucleară mult mai mare decît cea a atomului de carbon, va fi cel care va atrage electronii legăturii, legătura C—Cl fiind o legătură polară, spre deosebire de legăturile Cl—Cl, O—O şi C—C din 3—5, legături nepolare. Există astfel atomi legaţi sau grupe de atomi atrăgătoare de electroni (de exemplu, Cl în 1) şi grupe respingătoare de electroni (de exemplu, CH_3 în 1). După Ingold, e. grupelor atrăgătoare de electroni se notează cu $-I$ (grupa se încarcă cu o sarcină parţial negativă, prin producerea e. electronic), iar a celor din urmă cu $+I$ (grupa se încarcă cu o sarcină parţial pozitivă, prin producerea e. electronic). În ultima vreme există propunerea schimbării semnelor e. inductive, în acord cu semnul constantelor de substituent ale grupelor respective. E. inductiv este transmisibil în orice tip de catenă, intensitatea sa scăzînd cu distanţa. Astfel, atomul de carbon C_α din cloretanul 6, în raport cu atomii de carbon din etanul 5, devine atrăgător de electroni, acesta avînd o sarcină parţial pozitivă ($\delta+$). Ca şi atomul de clor, el induce o sarcină pozitivă la atomul vecin C_β, dar aceasta va fi mult mai mică ($\delta\delta+$) decît sarcina parţial pozitivă de la C_α. A avut loc polarizarea unei legături ca rezultat al polarizării unei legături vecine, sau altfel spus, o deplasare de electroni într-o catenă spre atomul mai electronegativ, ceea ce constituie în esenţă e. inductiv. E. de cîmp, înrudite cu e. inductive şi care de regulă le însoţesc, se exercită direct prin spaţiu, mecanismul fiind în esenţă electrostatic, grupa mai electronegativă atrage grupa mai electropozitivă. Din această cauză, e. de cîmp depind de geometria moleculei, ceea ce permite în unele cazuri despărţirea lor de e. inductive (care depind numai de numărul de legături, nu şi de geometria moleculei). E. de cîmp influenţează proprietăţile moleculei în acelaşi sens ca şi e. inductive.

2. *Direcţia şi interpretarea e. I*

Caracterul respingător, respectiv atrăgător de electroni, care determină direcţia e. I se defineşte în raport cu o legătură de referinţă, legătura $H-CR_3$:

	$X \rightarrow CR_3$	$H-CR_3$	$Y \leftarrow CR_3$
E.:	$+I$	referinţă	$-I$

În tabelul 1 sînt arătate, după Ingold, e. I ale principalelor grupe care pot apare în molecule organice.

Tabelul 1

Variaţia intensităţii efectului inductiv cu natura grupelor (Ingold)

Grupe respingătoare de electroni ($+I$)

$$-NR^- > -O^- \qquad -O^- > -S^- > -Se^-$$
$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$$

Grupe atrăgătoare de electroni ($-I$)

$$-\overset{+}{O}R_2 > -\overset{+}{N}R_3$$
$$-\overset{+}{N}R_3 > -\overset{+}{P}R_3 > -\overset{+}{As}R_3 > -\overset{+}{Sb}R_3$$
$$-F > -OR > -NR_2$$
$$-F > -Cl > -Br > -I$$
$$-OR > -SR > -SeR$$

E. inductiv maxim îl prezintă grupele încărcate electric. Astfel, intensitatea cea mai mare a e. inductiv $-I$ o prezintă grupele:

$$-\overset{+}{N}H_3,\quad -\overset{+}{N}H_2R,\quad -\overset{+}{N}HR_2,\quad -\overset{+}{N}R_3 \text{ sau } -\overset{+}{O}R_2$$

un atom de oxigen pozitiv fiind mai puternic atrăgător de electroni decît un atom de azot pozitiv. În cazul grupelor încărcate negativ, intensitatea cea mai mare a e. $+I$ o prezintă grupa $-\bar{N}R$, deci:

$$-\bar{N}R > -O^- \; ; \quad -C\overset{O}{\underset{O^-}{<}} \leftrightarrow -C\overset{O^-}{\underset{O}{<}}$$

Grupa $-COO^-$ are un e. $+I$ slab, datorită conjugării interne din anionul carboxilat. Pentru grupele neutre, sau avînd aceeaşi sarcină, e. este previzibil, ţinînd seama de locul atomului central din grupă în sistemul periodic al elementelor, deci:

$$\rightarrow NH_2 < \rightarrow OH < \rightarrow F \; ; \quad \rightarrow I < \rightarrow Br < \rightarrow Cl < \rightarrow F$$

Toate grupările monoatomice sau poliatomice conţinînd legături simple, în care atomul central este un element mai electronegativ decît carbonul, au un e. $-I$. Grupele alchil au un e. $+I$, mult mai slab decît al grupelor încărcate electric negativ şi care variază cu gradul de substituţie a atomului de carbon central:

$$\leftarrow CH_3 < \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_3 < \leftarrow CH(CH_3)_2 < \leftarrow C(CH_3)_3$$

În cazul grupelor conţinînd legături multiple, acestea sînt fără excepţie grupe cu e. $-I$. Dacă legătura se stabileşte între atomi de carbon, e. produs de grupă este relativ slab:

$$-C\equiv CH < -CH=CH_2$$

Grupele heterogene cu legături multiple prezintă e. inductive mult mai puternice decît cele observate la grupările cu legături multiple omogene:

$$-CH=CH_2 < -CR=O\,; \quad -C\equiv CH < -C\equiv N$$

Dacă într-o grupă alchil, de exemplu metil (e. $+I$), se substituie atomii de hidrogen cu grupe puternic atrăgătoare de electroni (halogen, COR, CN etc.), ca în cazul:

$$-CH_3 \;;\; -CH_2Cl \;;\; -CH_2CN \;;\; -CF_3$$

e. observat va depinde de natura substituentului şi de numărul atomilor de hidrogen care se substituie. Astfel, dacă se substituie un singur atom de hidrogen din grupa metil ($-CH_2Cl$, $-CH_2CN$ etc.), e. rămîne $+I$, dar intensitatea acestuia scade în raport cu e. grupei metil. Dacă se substituie toţi atomii de hidrogen (de exemplu, $-CF_3$), e. $+I$ se schimbă în $-I$. Grupa $-CF_3$ are un e. $-I$ dintre cele mai puternice. Trebuie amintit că e. electronic al unei grupe depinde de natura atomului de care este legată această grupă, o aceeaşi grupare putînd fi respingătoare sau atrăgătoare de electroni. Un exemplu îl constituie grupa metil. Aceasta, în clorura de metil 1 şi în cele mai multe combinaţii în care apare, este respingătoare de electroni, ceea ce se recunoaşte şi prin reacţiile pe care le suferă compuşii de tipul clorurii de metil:

$$\overset{\delta+}{CH_3}\rightarrow\overset{\delta-}{Cl} + \overset{\delta+}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{OH} \longrightarrow CH_3-OH + HCl \qquad (1)$$

Aceeaşi grupă este însă atrăgătoare de electroni în dimetil-zinc, aşa cum rezultă din hidroliza acestuia:

$$\overset{\delta-}{CH_3}\rightarrow\overset{\delta+}{Zn}\rightarrow\overset{\delta-}{CH_3} + 2\overset{\delta+}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{OH} \longrightarrow 2CH_4 + Zn(OH)_2 \qquad (2)$$

E. inductiv joacă un rol deosebit de important în interpretarea structurii şi comportării fizico-chimice a compuşilor organici.

3. E. *inductive şi proprietăţile moleculelor.*

E. I_s afectează proprietăţile fizice şi chimice, e. I_d numai pe cele chimice şi anume reactivitatea moleculară. În *spectroscopia IR*, grupele cu e. inductiv $+I$ şi $-I$ influenţează poziţia în spectru a benzilor caracteristice de absorbţie. Aşa, după cum rezultă din tabelul 2, în funcţie de e. $+I$ şi respectiv $-I$ al substituenţilor din formaldehida luată etalon au loc deplasări ale valorilor $\tilde{\nu}_{C=O}(cm^{-1})$ ale benzilor de absorbţie spre valori mai mici sau mai mari.

Tabelul 2

Valorile $\tilde{\nu}_{CO}(cm^{-1})$ pentru unii compuşi carbonilici şi valorile $\Delta\tilde{\nu}$ în raport cu formaldehida etalon

Compus	Efect inductiv	$\tilde{\nu}_{C=O}(cm^{-1})$	$\Delta\tilde{\nu}$
$CH_3-CO-CH_3$	$+I$	1707	−43
CH_3-CHO	$+I$	1740	−10
CH_2O	etalon	1750	0
$CF_3-CO-CH_3$	$-I$ puternic, $+I$ slab	1769	+19
$CF_3-CO-CF_3$	$-I$	1801	+51

În *spectroscopia UV*, e. inductiv $+I$ al grupelor alchil deplasează batocrom valorile $\lambda_{max}(nm)$ ale derivaţilor carbonilici prezentaţi în tabelul 3, prin stabilizarea structurilor limită cu sarcini despărţite.

Tabelul 3

Valorile $\lambda_{max}(nm)$ pentru acetonă şi derivaţi ai acesteia, rezultaţi prin substituiri cu grupe alchil (efect $+I$)

Compus	$\lambda_{max}(nm)$	$\Delta\lambda$
$CH_3-CO-CH_3$	272,5	—
$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	273	0,5
$CH_3-CO-C(CH_3)_3$	285	12,5
$(CH_3)_3C-CO-C(CH_3)_3$	295	22,5

Tabelul 4

Influența unor substituenți cu efect $-I$ asupra valorii deplasării chimice δ a metanului

Compus	CH_3-H	CH_3-I	CH_3-Br	CH_3-Cl	CH_3-F	CH_3-CH_3	CH_3-NH_2	CH_3-OH
δ (ppm)	0,23	2,20	2,75	2,05	4,26	0,88	2,47	3,39
$\Delta\delta$ (ppm)	—	1,97	2,52	2,72	4,03	—	1,50	2,11
Electronegativitatea substanței :	2,21	2,38	2,8	3	4	2,51	3	3,5

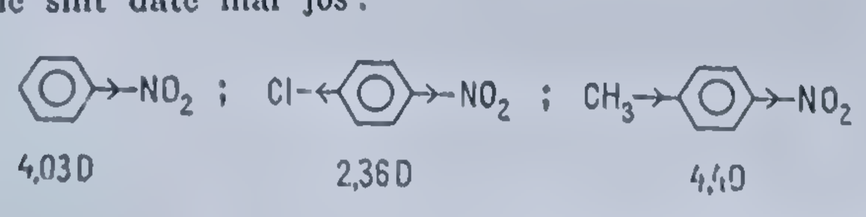
În *spectroscopia RMN*, e. inductive $-I$ ale substituenților care înlocuiesc unul sau mai mulți atomi de hidrogen din molecula metanului provoacă o dezecranare proporțională cu electronegativitatea atomilor respectivi (tabelul 4) sau cu numărul substituenților cu efect $-I$ (tabelul 5).

Tabelul 5

Influența grupărilor fenil asupra valorii deplasării chimice δ a metanului

Compus	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
CH_4	0,23	—
$CH_3C_6H_5$	2,34	2,11
$CH_2(C_6H_5)_2$	3,92	3,69
$CH(C_6H_5)_3$	5,63	5,40

Introducerea unei legături polare va determina apariția unui moment electric (μ), al cărui sens și intensitate depinde de sensul și intensitatea e. inductiv al legăturii respective. Câteva exemple sînt date mai jos :



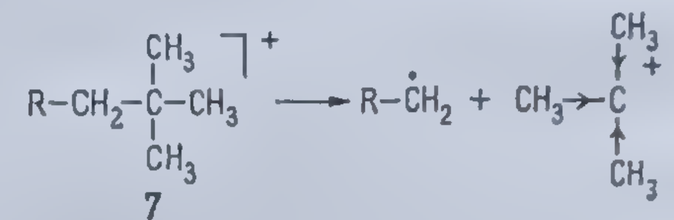
μ : 4,03D 2,36D 4,40

E. inductiv $-I$ al clorului se poate pune în evidență prin compararea dipolmomentului nitrobenzenului ($\mu = 4{,}40$D) și *p*-cloronitrobenzenului ($\mu = 2{,}36$D). Se deduce astfel că e. $-I$ al acestuia trebuie să predomine e. de conjugare $+E$, manifestat de acesta. Însumarea momentelor de legătură determină ca *p*-nitrotoluenul să prezinte o valoare μ mai mare decît a nitrobenzenului. E. inductive $+I$ ale grupelor alchil determină stabilizarea unor specii deficitare în electroni, ca de exemplu radicali liberi și carbocationi, stabilitatea lor crescînd în ordinea :

$$\overset{+}{C}H_3 < \overset{+}{C}H_2CH_3 < \overset{+}{C}H(CH_3)_2 < \overset{+}{C}(CH_3)_3 ;$$

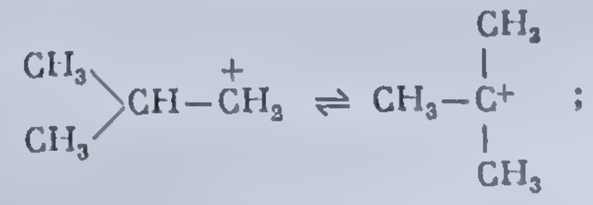
$$\dot{C}H_3 < \dot{C}H(CH_3)_2 < \dot{C}(CH_3)_3$$

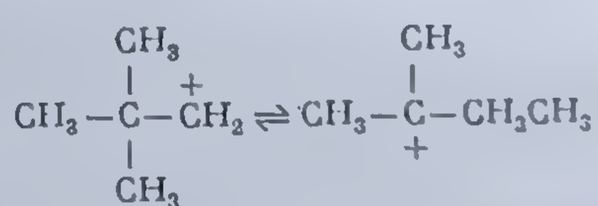
Această variație a stabilității are mai multe consecințe. Astfel, în *spectroscopia de masă*, fragmentarea ionului molecular (de exemplu 7) se produce de preferință (abundență mare) spre formarea de specii stabilizate prin e. electronice :



7

Mai frecvente sînt consecințele acestor e. asupra mersului reacțiilor care implică drept intermediari asemenea specii. Cunoscute sînt migrările 1,2 (transpoziții Wagner-Meerwein), de echilibrare a carbocationilor :

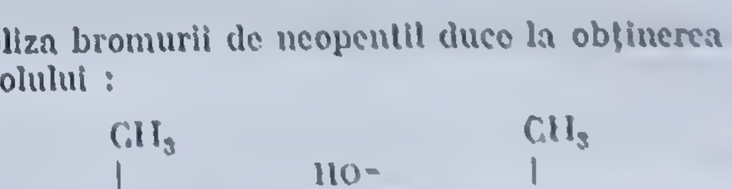




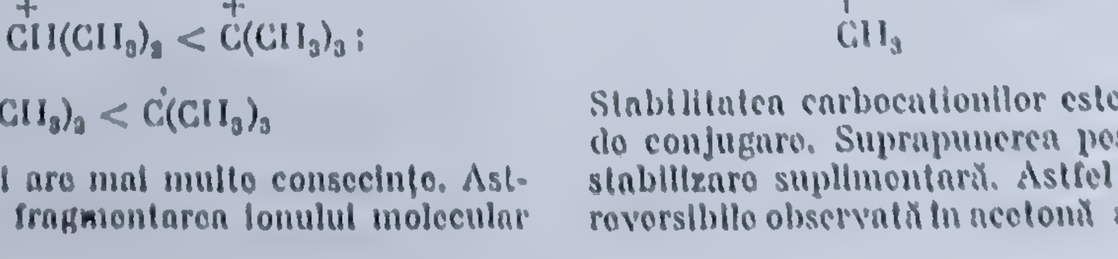
În asemenea procese, echilibrul este întotdeauna deplasat spre specia cea mai stabilă. Ca urmare, 1-cloro-2-metilpropanul, în reacție Friedel-Crafts formează numai *t*-butilbenzen :

$$C_6H_6 + (CH_3)_2CH-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_6H_5C(CH_3)_3$$

iar hidroliza bromurii de neopentil duce la obținerea 2-metil-2-butanolului :



Stabilitatea carbocationilor este în special determinată de e. de conjugare. Suprapunerea peste acestea a e. $+I$ acordă o stabilizare suplimentară. Astfel se explică ușurința disocierii reversibile observată în acetonă a derivatului ciclopropanic 8 :

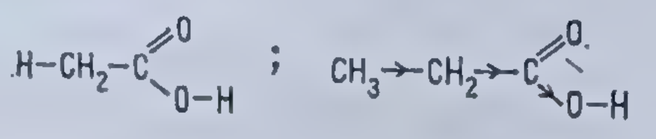


8

Legătura σ dintre inelul ciclopropanic și restul moleculei (de lungime 0,1588, nm, comparativ cu 0,154 nm pentru legătura obișnuită C—C) se rupe cu ușurință în solventul polar, putîndu-se reface odată cu evaporarea solventului. O proprietate influențată puternic de e. inductive este aciditatea compușilor organici. Astfel, înlocuirea hidrogenului din acidul formic cu o grupă metil (e. + *I*) scade aciditatea de cca 10 ori :

$10^5 K_a$: 17,72 1,75

E. produs de grupa metil asupra acidității se explică prin creșterea densității de electroni la atomul de oxigen de care este legat protonul. Prin aceasta, protonul va fi mai strîns legat, aciditatea va descrește. Scăderea e. inductiv al grupei metil cu lungirea catenei, sau mai corect spus e. + *I* similar al grupelor alchil, este ilustrat de variația constantelor de aciditate la homologii acidului acetic :



$10^5 K_a$: 1,75 1,33

E. inductiv — *I* al halogenilor poate transforma acidul acetic, un acid organic slab, într-un acid de tăria acizilor minerali puternici :

	CH_3-COOH	$ClCH_2-COOH$	$Cl_2CH-COOH$	$Cl_3C-COOH$
$10^5 K_a$:	1,75	136	5.000	22.000

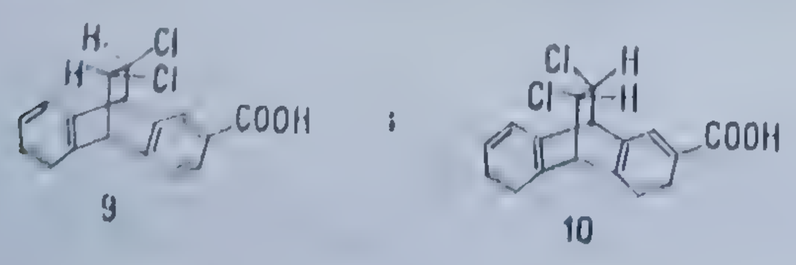
Următoarele două serii de acizi halogenați sînt de asemenea ilustrative pentru modul de operare al e. inductiv :

	$F-CH_2COOH$;	$ClCH_2COOH$;	$BrCH_2COOH$;	ICH_2COOH
$10^3 K_a$:	2,17	1,55	1,37	0,75

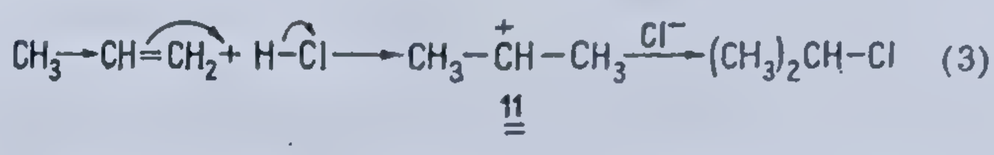
	$CH_3CH_2CH_2COOH$;	$CH_3CH_2CHClCOOH$;
$10^5 K_a$:	1,5	139

$CH_3CHClCH_2COOH$;	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$
8,9	3,0

Cele două serii ilustrează : tăria e. — *I* scade în grupă de sus în jos, crescînd cu creșterea electronegativității ligandului (deci F > Cl > Br > I) ; intensitatea e. — *I* scade rapid cu distanța, în seria acizilor clor-butirici e. fiind maxim dacă substituția cu clor are loc în poziția α, dar fiind neglijabil în poziția γ. Tăria acizilor substituiți cu grupe atrăgătoare de electroni și posedînd structuri rigide de geometrie cunoscută poate fi folosită și la defalcarea e. inductive de e. de cimp. Astfel, în acizii **9** și **10** numărul de legături care despart atomii de clor de grupa carboxil este același, deci e. — *I* al acestora trebuie să fie identic. În schimb, distanța în spațiu dintre atomii de clor și grupa carboxil este mult mai mică în izomerul **9** decît în izomerul **10**. E. de cimp va fi prezent în **9**, dar va fi absent în **10** :

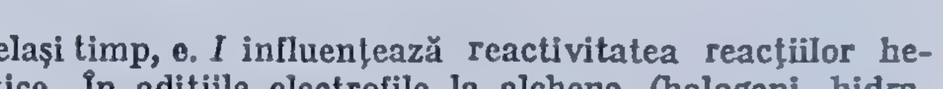


Exemplul acesta și altele similare au arătat că e. de cimp sînt mult mai importante decît e. inductive. E. inductive explică numeroase e. de orientare observate în reacții de adiție sau în reacții de substituție aromatică. Explică astfel adiția Markovnikov la alchene, precum și unele excepții de la această regulă. În propenă, de exemplu e. + *I* al grupei metil determină formarea carbocationului secundar **11** și de aici formarea clorurii de izopropil :



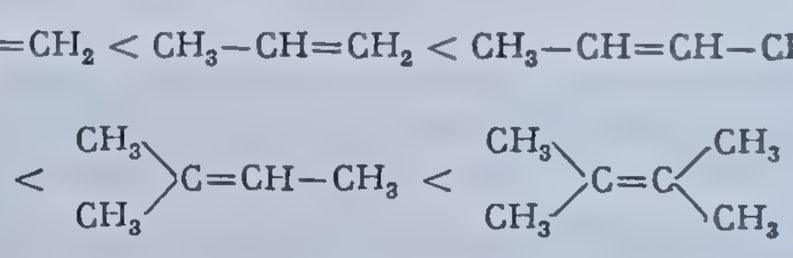
(3)

În schimb, în trifluoropropena **12**, conținînd grupa trifluorometil puternic atrăgătoare de electroni, adiția decurge anti-Markovnikov :

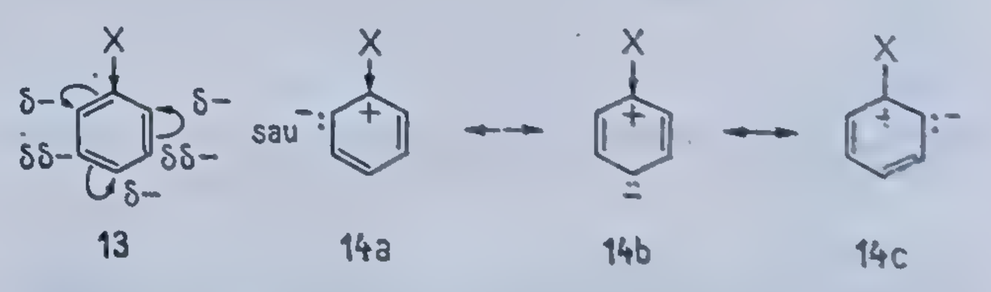


(4)

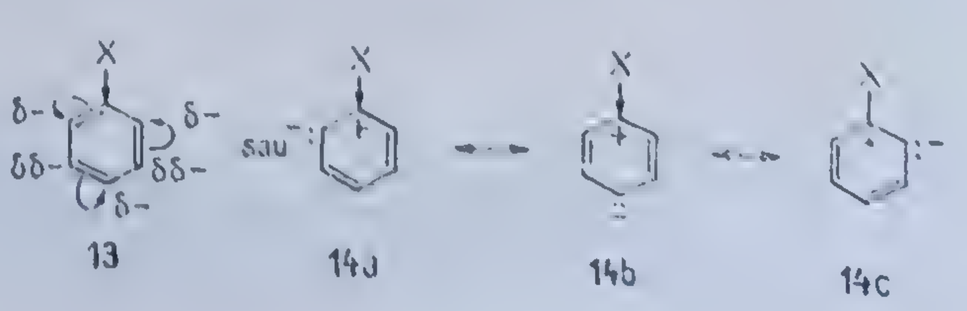
În același timp, e. *I* influențează reactivitatea reacțiilor heterolitice. În adițiile electrofile la alchene (halogeni, hidracizi, carbene etc.), reactivitățile alchenelor cresc în sensul următor :



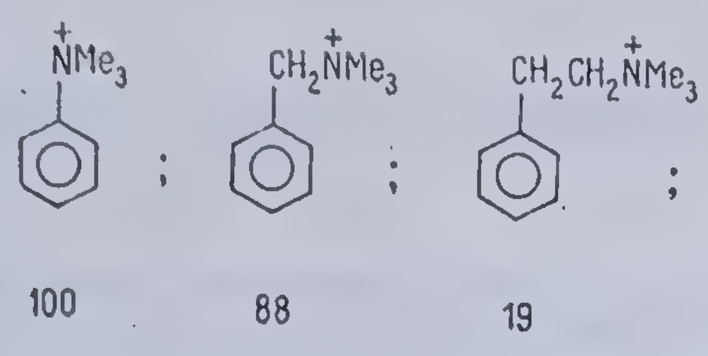
Grupele metil, respingătoare de electroni, măresc nucleofilicitatea dublei legături, reactivitatea față de reactanții electrofili va crește cu numărul grupelor metil. În substituția aromatică electrofilă, e. + *I* determină o orientare *orto-para* a substituției cu creșterea reactivității nucleului în raport cu reactivitatea benzenului. Mecanismul prin care un substituent cu acest e. influențează orientarea și reactivitatea este arătat mai jos :



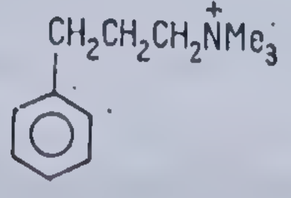
Nucleul este îmbogățit în electroni (creșterea reactivității) dar cel mai mult se îmbogățesc pozițiile *orto* și *para*. Un exemplu de grupe care posedă un astfel de e. sînt grupele alchil. Toluenul, de exemplu, funcție de natura reactantului electrofil este de 10 la 10^3 ori mai reactiv decît benzenul și dă numai 3% produs *meta* în reacția de nitrare. Grupele atrăgătoare de electroni (e. — *I*) orientează *meta* cu dezactivarea nucleului. Mecanismul orientării și dezactivării prin aceste grupe este arătat mai jos :



Aceste grupe sărăcesc întreg nucleul în electroni (dezactivarea nucleului), dar sărăcirea afectează în măsură mai mică pozițiile *meta* (orientare *meta*). Un exemplu tipic de grupe posedînd numai e. $-I$ sînt grupele „oniu" (de exemplu, $-\overset{+}{N}Me_3$, $-\overset{+}{P}Me_3$, $S\overset{+}{M}e_2$ etc.) Scăderea e. $-I$ cu distanța este ilustrată de orientarea *meta* în substituția următoarelor săruri cuaternare de amoniu:

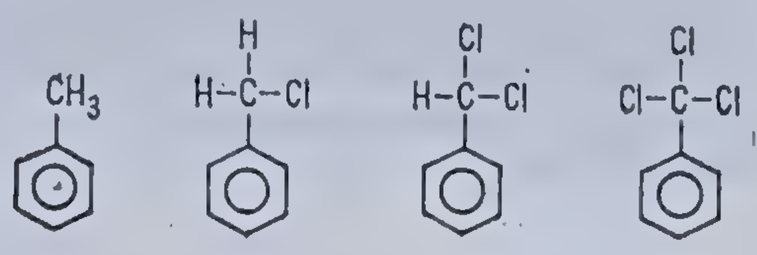


% meta în nitrare:	100	88	19



5

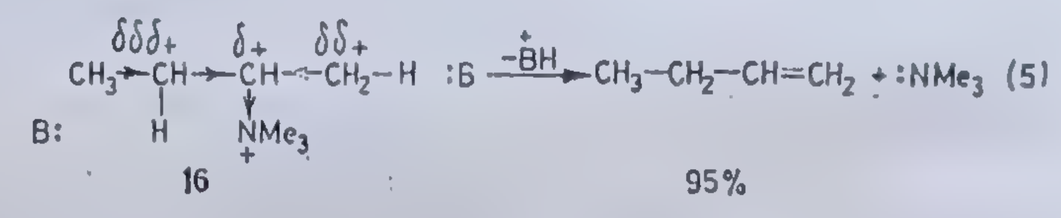
E. inductiv puternic al grupei „oniu" este neglijabil la ultimul termen al serici. Exemplul de mai sus arată că substituirea unui atom de hidrogen din grupa metil din toluen cu o grupă $-\overset{+}{N}R_3$ produce un e. semnificativ asupra orientării (orientare predominant *meta*) și asupra reactivității (dezactivare). Grupe mai puțin eficace decît grupa „oniu" au efecte mai moderate:



% meta în nitrare:	3	14	34	64
Efecte asupra reactivității:	Activare	Dezactivare slabă	Dezactivar moderată	Dezactivare puternică

Grupa $-CH_2Cl$ posedă încă un e. respingător de electroni, dar grupa CCl_3 este o grupă cu un e. puternic atrăgător de electroni. E. inductive, asociate cu alte e. pot determina tipul de mecanism adoptat de un anumit sistem. Astfel, în substituția nucleofilă la atomul de carbon saturat sînt posibile două mecanisme, un mecanism unimolecular, *SN*1, și un mecanism bimolecular, *SN*2:

Stabilizarea produsă de e. $+I$ al grupelor alchil face ca bromura terțiară să reacționeze în trepte (*SN*1), iar bromura primară prin mecanismul *SN*2. Adoptarea mecanismului specific în exemplele de mai sus este determinată însă și de alte e. (e. sterice în primul rînd, hiperconjugarea în stabilizarea carbocationilor etc.). E. inductive joacă un rol mult mai important în reacțiile de eliminare, de exemplu în eliminarea bimoleculară *E*2. Mersul eliminării în aceste reacții este anticipat de două reguli empirice: grupele „oniu" favorizează formarea alchenei celei mai puțin substituite (orientare Hoffmann), eliminarea din compuși halogenați (grupe neutre) duce la alchena cea mai substituită (orientare Zaițev). Orientarea Hoffmann se explică prin e. electronic puternic al grupei „oniu":



16 95%

Sarcina pozitivă întreagă a grupei „oniu" va induce o sarcină parțial pozitivă ($\delta+$) la atomul vecin. Acesta, la rîndul său, va induce sarcini parțial pozitive, mai mari la C_1 ($\delta\delta+$) decît la C_3 ($\delta\delta\delta+$). Diferența este determinată de e. $+I$ al grupei metil, legată de C_3. Baza va ataca astfel legătura C_1-H, mai acidă decît legătura C_3-H. În cele mai multe cazuri care intervin în practică, e. inductive se suprapun cu e. electromere, cu care pot coincide ca sens, sau pot fi opuse

B. E. inductive dinamice (inductometrice)

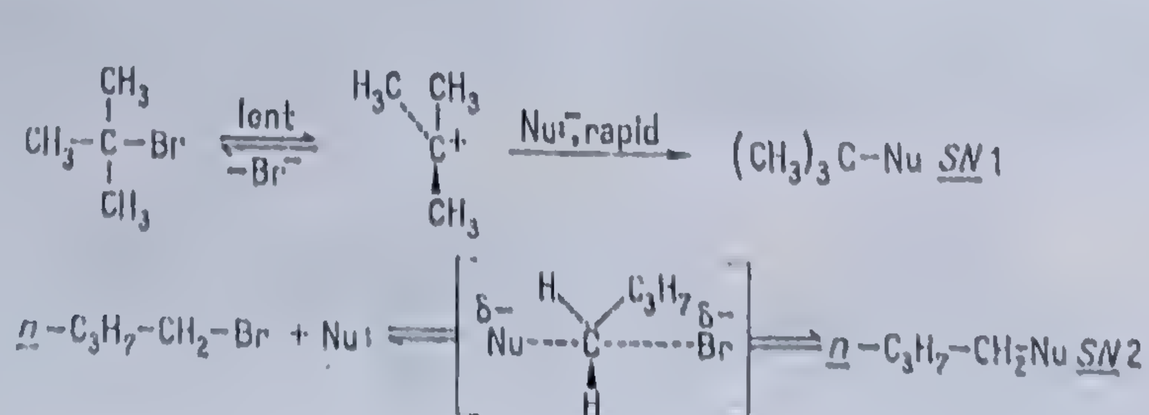
Deplasările parțiale de electroni care au loc în molecule în absența unui reactant pot deveni totale la cererea unui reactant:

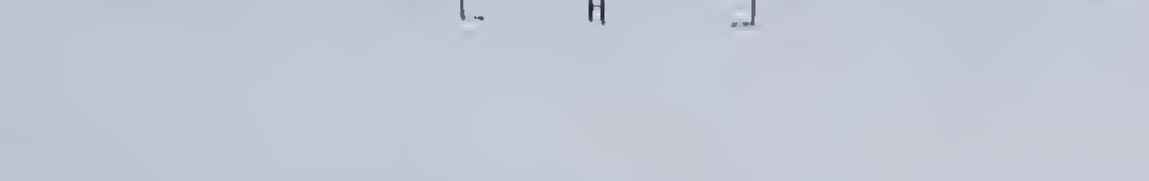
$$(Nu:^- \overset{\delta+\ \ \delta-}{R_3C-X}) \rightarrow (Nu:^- \ R_3C^+ \ X:^-) \rightarrow Nu-CR_3 + X:^- \quad (6)$$

Ușurința deplasării totale de electroni va depinde de polarizabilitatea legăturii C—X. Din această cauză, intensitățile e. I_d pot varia diferit de intensitățile e. I_s. Astfel, dacă e. $-I$ al halogenilor scade în seria $F > Cl > Br > I$, e. $-I_d$ scade în sens invers: $I > Br > Cl > F$, legătura C—I fiind cel mai ușor ionizată.

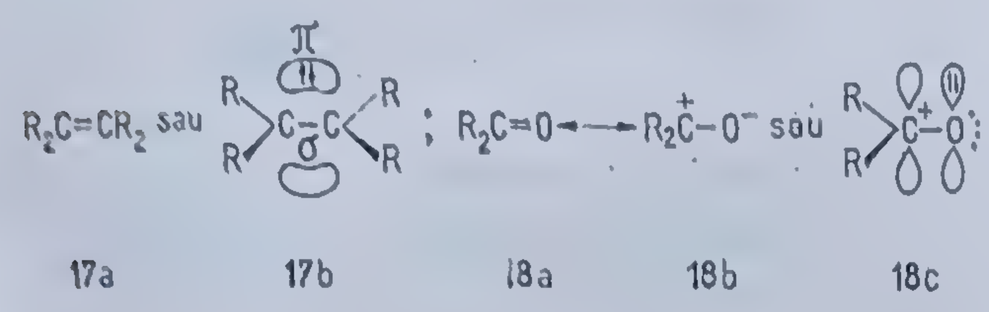
C. E. de conjugare (electromere). 1. *Mecanismul deplasărilor de electroni*

În sisteme nesaturate simple, cum ar fi alchenele 17 și compușii carbonilici 18, dubla legătură este constituită dintr-o



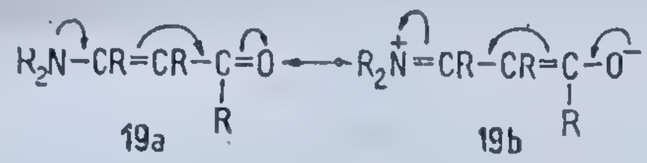


legătură σ, mai săracă în energie şi relativ inertă şi o legătură π în exterior, bogată în energie şi care determină reactivitatea acestor molecule:



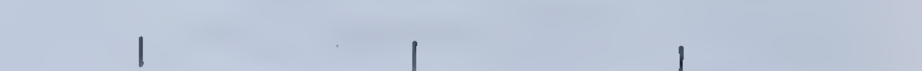
17a 17b 18a 18b 18c

Dacă cele două nuclee sînt identice şi sînt identic substituite, ca în **17**, perechea mobilă de electroni π va fi egal repartizată celor două nuclee (v. **17b**). În caz contrar, ca în **18**, perechea de electroni π va aparţine mai mult atomului mai electronegativ, electronii se vor „deplasa" spre unul din capetele sistemului (**18***b* sau **18***c*). O deplasare mai extinsă are loc în sisteme conjugate, de exemplu, **19**:



19a 19b

Deplasarea de electroni din grupa carbonil atrage după sine deplasarea electronilor din sistemul conjugat vecin, ceea ce constituie „mecanismul" e. de conjugare static E_s. Ca şi în cazul precedent, deplasarea este formală, electronii sistemului adoptînd o repartiţie care să minimalizeze energia internă. Această repartiţie în cazul enaminei **19** este cuprinsă între structurile limită **19***a* şi **19***b*. Acest e. a fost denumit de Ingold e. *mezomer* sau *electromer static* E_s. El afectează atît proprietăţile fizice cît şi pe cele chimice ale compuşilor conjugaţi. Deplasarea electronilor π poate deveni totală la cererea unui reactant, în care caz e. *electronice* este un e. *electromer dinamic*. Astfel, în adiţiile nucleofile la grupa carbonil, deplasarea parţială de electroni (**18***a* → **18***b*) devine o deplasare totală, uşurînd atacul nucleofilului la centrul electrofil:

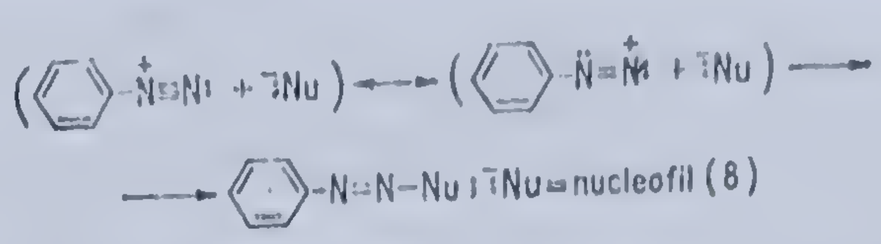


(7)

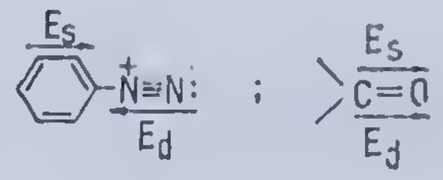
Spre deosebire de e. inductive la care componenta dinamică este mai greu de diferenţiat de cea statică, cele două componente ale e. electromer, cel static şi cel dinamic, pot fi uşor identificate, deoarece frecvent acestea diferă ca sens. În cazul grupei carbonil, E_s şi E_d coincid ca direcţie, ele diferind între ele numai prin caracterul parţial, respectiv total pe care îl au. În sărurile de diazoniu aromatice **20**, E_s este îndreptat dinspre nucleu spre atomul de azot marginal al sistemului:

20a 20b 20c

Prin aceasta, legătura C—N devine mai puternică şi ionul se stabilizează. În reacţiile acestora cu nucleofili puternici (de exemplu, reacţia de cuplare), deplasarea de electroni are loc de la atomul de azot marginal spre atomul de azot central:



E. electromer dinamic în acest caz are un efect opus e. static



Indiferent dacă au sau nu au acelaşi sens, e. static se produce în sensul stabilizării moleculei, cel dinamic în sensul uşurării procesului chimic. Deplasările de electroni în sistemele nesaturate sînt determinate de includerea în acestea a unor grupe capabile să se conjuge cu sistemul π, fie atrăgînd electroni (e. $-E$), fie cedînd electroni (e. $+E$). Grupele cu e. $-E$ sînt grupe nesaturate heteroatomice, ca de exemplu, $C{=}O$, $C{=}NR$, $C{\equiv}N$, $C{=}\overset{+}{N}R_2$, $N{=}O$, NO_2 etc., iar grupele cu e. $+E$ sînt grupe saturate posedînd la atomul direct legat de sistem o pereche de electroni neparticipanţi ($-Cl$, $-OR$, $-NR_2$, $-O^-$ etc.). E. cel mai puternic îl prezintă grupele încărcate electric, de exemplu, $-\overset{+}{N}{\equiv}N$, $-O^-$ etc. Grupe manifestînd un e. E posedă întotdeauna şi un e. inductiv suprapus peste primul.

2. E. *electromere şi proprietăţile moleculelor*

E. E_s stabilizează moleculele mai bine decît o face e. I_s. Astfel, substituirea atomilor de hidrogen cu grupe metil în cationul de metaniu (CH_3^+ la $(CH_3)_3C^+$) stabilizează sarcina pozitivă la carbon prin e. $+I$ şi hiperconjugare, dar această stabilizare este mult mică decît cea care se produce la înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe aril:

	CH_3^+	$C(CH_3)_3^+$	$C(C_6H_5)_3^+$	$C(C_6H_4NR_2\text{-}p)_3^+$
pK_{R^+} :	cca −44	cca −30	−6,6	+9,4

Cationul de trifenilmetil este mult mai stabil decît cationul de *t*-butil, iar derivaţii săi substituiţi cu grupe auxocrome ($-NR_2$, grupe cu e. $+E$ puternic) se bucură de o stabilitate asemănătoare sărurilor obţinute din baze tari cu acizi tari (coloranţi trifenilmetanici bazici). E. de conjugare statice, ca şi e. inductive statice, afectează proprietăţile fizice şi chimice. În spectrometria IR, conjugarea putînd afecta tăria unei legături (constanta de forţă, k), conform relaţiei:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

unde $\tilde{\nu}$ — numărul de unde, c — viteza luminii, μ — masa redusă va afecta şi poziţia maximelor de absorbţie ($\tilde{\nu}$) în spectrele IR. Într-adevăr, dacă ciclohexanona absoarbe la 1715 cm^{-1} (CCl_4), introducerea unei duble legături conjugate cu grupa carbonil deplasează maximul absorbţiei la 1691 cm^{-1}.

Conjugarea reduce caracterul de dublă legătură al grupei C=O, deci pe k şi de aici pe $\bar{\nu}$, conform relaţiei de mai sus:

În *spectrele UV şi vizibil* conjugarea deplasează absorbţia (λ_{max}) spre lungimi de undă mai mari. În astfel de sisteme, diferenţa de energie dintre orbitalii de frontieră (orbitalul molecular ocupat de energie maximă şi orbitalul molecular vacant, de energie minimă) se micşorează şi conform relaţiei bineeunoscute:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

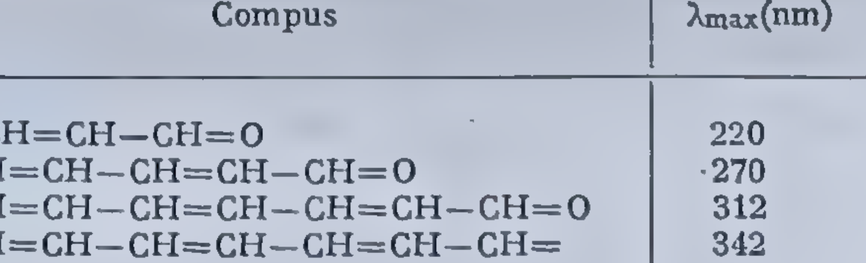
λ_{max} se va deplasa spre lungimi de undă mai mari. Citeva valori semnificative pentru aldehide nesaturate conjugate sînt arătate în tabelul 6.

Tabelul 6

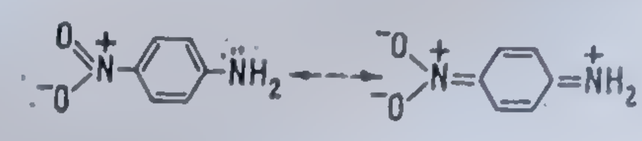
Spectrele UV-Vizibil ale aldehidelor polienice

Compus	λ_{max}(nm)
CH−CH=CH−CH=O	220
CH_3CH=CH−CH=CH−CH=O	270
CH_3CH=CH−CH=CH−CH=CH−CH=O	312
CH_3CH=CH−CH=CH−CH=CH−CH= =CH−CH=O	342
CH_3−(CH=CH)$_5$−CH=O	415

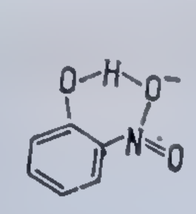
Dacă e. de conjugare al grupelor din moleculă permite o conjugare continuă între capetele sistemului conjugat, deplasarea absorbţiei (λ_{max}) este mult mai eficace. Astfel, nitrobenzenul şi anilina prezintă în UV o bandă în aceeaşi regiune a spectrului (280 nm). În *p*-nitroanilină, conjugarea dintre cele două grupe cu e. *E* contrare deplasează această bandă la 381 nm, *p*-nitroanilina fiind galbenă. E. de conjugare sînt de cea mai mare importanţă în determinarea culorii compuşilor organici, respectiv a proprietăţilor lor de coloranţi. Grupele cu e. $-E$ puternic afectează aciditatea fenolilor şi bazicitatea aminelor aromatice. E. de conjugare se suprapune însă cu un e. inductiv acţionînd în acelaşi sens cu e. $+E$. Acesta din urmă poate fi pus în evidenţă la izomerul *meta*, la care conjugarea grupelor cu e. electronice opuse nu este posibilă:



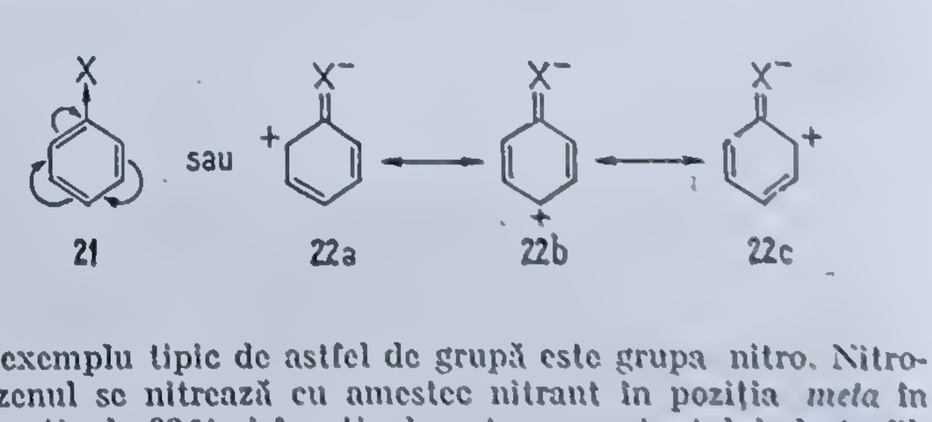
Introducerea unei grupe nitro în *meta* produce o scădere a bazicităţii anilinei de 95 ori, ca rezultat al manifestării e. $-I$ puternic al acestei grupe. Introducerea ei în *orto* scade bazicitatea de $5{,}13 \cdot 10^4$ ori, dar numai de 292 ori dacă este introdusă în *para*:



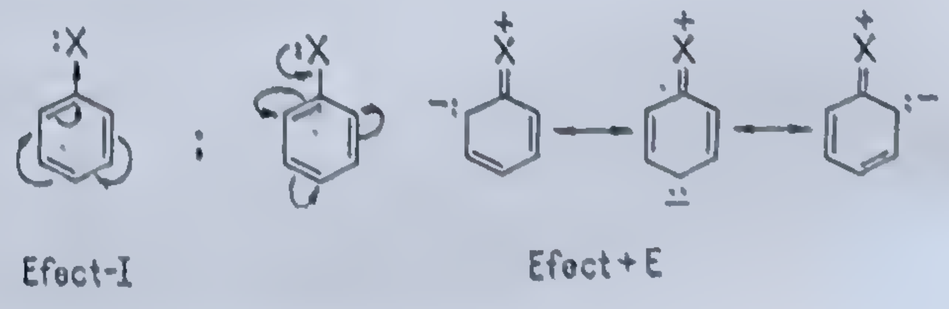
La *o*- şi *p*-nitroaniline se manifestă şi e. *E*, astfel că acestea sînt mai puţin bazice decît izomerul *meta*. Diferenţa de bazicitate observată între *orto*-nitroanilină şi *para*-nitroanilină se explică prin suprapunerea e. $+I$ peste e. $+E$ manifestat de grupa nitro. E. $+I$ scade rapid cu distanţa şi trebuie să se manifeste cel mai puternic în poziţia *orto*, în timp ce în poziţia *para* trebuie să fie neglijabil. În cazul nitrofenolilor, variaţia aciditătii cu poziţia grupei nitro este mai puţin clară. Faţă de fenol, *m*-nitrofenolul este de 32 ori mai acid, ca rezultat al e. $+I$ al grupei nitro, iar *p*-nitrofenolul este de 560 ori mai acid, e. $+E$ primind în acest caz. Acesta din urmă este însă de 1,3 ori mai acid decît izomerul *orto*, deşi ne-am aşteapta ca *o*-nitrofenolul să posede aciditatea cea mai ridicată (e. $+E$ suprapus cu un e. $+I$ puternic). Explicaţia rezidă într-un e. *de vecinătate* între cele două grupe funcţionale:



Între grupa nitro şi grupa hidroxil se stabileşte o legătură de hidrogen intramoleculară, care leagă protonul mai strîns decît în izomerul *para*. Şi alte proprietăţi ale *o*-nitrofenolului se explică în acest mod (de exemplu, volatilitatea). E. *E* (suprapuse cu e. *I*) explică orientarea şi reactivitatea în substituţia aromatică electrofilă şi nucleofilă. În *substituţia aromatică electrofilă* se pot întîlni următoarele situaţii: a) Orientare produsă de grupe cu e. $-I$ şi $-E$: e. electronice ale acestor grupe dezactivează puternic nucleul, sărăcindu-l în electroni, aceste e. fiind însă mai puţin resimţite în poziţiile *meta*:

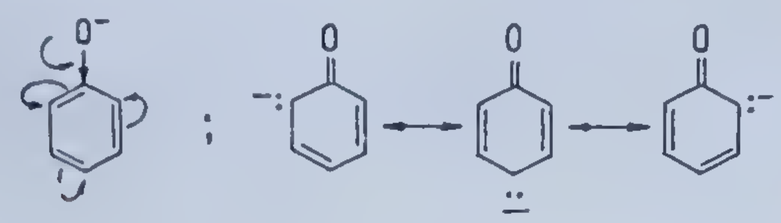


Un exemplu tipic de astfel de grupă este grupa nitro. Nitrobenzenul se nitrează cu amestec nitrant în poziţia *meta* în proporţie de 93% şi funcţie de natura reactantului electrofil, pînă la de 10^9 ori mai puţin reactiv decît toluenul. Grupe cu e. electronice similare sînt: CHO, COR, COCl, COOH, COOR, CN etc. b) Grupe cu e. $-I$ şi $+E$: în aceste cazuri, e. $+E$ primează asupra orientării. Dacă e. $-I$ este foarte puternic, el poate fi resimţit în reactivitatea compusului aromatic. Grupele posedă un heteroatom direct legat de nucleul aromatic, avînd o pereche de electroni neparticipanţi (X:):

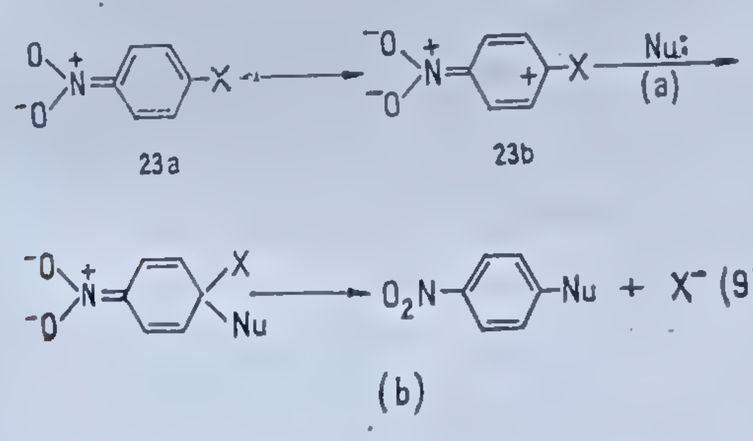


La grupele $-OR$ și NR_2, e. $-I$ este relativ slab, substituția decurge cu orientare *orto-para* și activarea nucleului (foarte puternică la NR_2, mai moderată la grupa OR). Dacă X = halogen, la care e. $-I$ este puternic, substituția decurge tot *orto-para*, dar cu dezactivarea nucleului.

c) Grupe cu e. $+I$ și $+E$ puternice. O astfel de grupă este grupa $-O^-$ din fenoxizi:



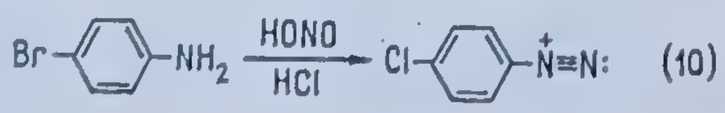
Rezultatul suprapunerii celor două e. electronice este orientare *orto-para* cu activare foarte puternică a nucleului aromatic. *Substituția nucleofilă aromatică* constituie un alt exemplu de modul în care e. electronice afectează reactivitatea compușilor organici. Astfel, Holleman (1915) a observat că deși clorbenzenul dă cu greutate reacții de substituție nucleofilă, una sau mai multe grupe nitro în pozițiile *orto* și *para* față de halogen permit o deplasare ușoară a halogenului cu reactanți nucleofili. Această activare a legăturii C_{sp^2} — Halogen se explică prin e. $-E$ al grupei nitro:



23a 23b

(b)

În substituția nucleofilă (9), cel mai ușor se deplasează fluorul. Această reactivitate a fluoronitrobenzenilor mai mare decît a celorlalți halogenonitrobenzeni are două explicații. În primul rînd etapa (a) decurge mai ușor pentru X = F, atomul de carbon electrofil din **23***b* fiind activat în plus de e. $-I$ foarte puternic al fluorului în comparație cu a celorlalți halogeni. În al doilea rînd, etapa (b) are loc mult mai ușor pentru X = F, ionul F^- fiind cel mai bine solvatat dintre ionii de halogenură. Și alte grupe cu e. $-E$ puternic pot activa în poziția *para* deplasarea unui halogen din nucleul aromatic. E. acestora scade în următoarea ordine: $-N_2^+ > -NO > -NO_2 > -CN > -COMe$ (A. J. Parker) E. puternic de activare a grupei pozitive de diazoniu a fost observat de multă vreme în reacții de diazotare a aminelor aromatice (A. Hantzsch, 1897; B. Hirsch, 1898):



(10)

24

Formarea compusului **24** se explică prin deplasarea bromului de către ionul de clor în sarea de diazoniu rezultată normal, **25**. Activarea mai puternică prin grupa nitrozo decît prin grupa nitro se datorește stabilității mai mari a structurii cu sarcini despărțite **26***b*, decît a structurii **23***b*:

În substituția nucleofilă a hidrogenului e. electronice ale substituenților preexistenți determină o inversare a orientării față de subsituția electrofilă.

D. **Caracterizarea cantitativă a e. electronice**

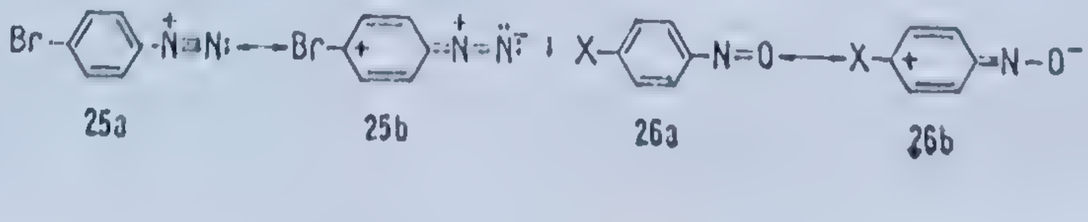
E. $-I$, $+I$, $-E$, $+E$ pot fi caracterizate cantitativ prin constante de substituent de tip Hammett (v. *Constante de substituent*). Fie menționat numai următoarele: substituenții cu e. atrăgător de electroni $-I$ sau $-E$ au constante de substituent σ pozitive, în timp ce substituenții cu e. respingător de electroni ($+I$, $+E$) au constante de substituent σ negative. S-a făcut propunerea (M. J. S. Dewar) ca semnul e. I și E să se schimbe în acord cu semnul constantelor de substituent σ. Constantele de substituent pot fi calculate teoretic sau pot fi apreciate empiric prin măsurători cinetice.

Bibl.: Badea, F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, ed. a II-a, Ed. Științifică, pp.198, 328—330, 363—365, 1973; Nenițescu, C. D., *Chimia organică*, ed. a VII-a, Ed. Didactică și Pedagogică, vol.I, pp. 51—54; vol. 2, pp. 20—48, 1974; March, J., *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*, McGraw Hill, pp. 20—22, 1977.

E. *ELECTROVISCOS* este creșterea viscozității sistemelor disperse coloidale cu particule încărcate electric. Viscozitatea unui astfel de sistem este mai mare comparativ cu cazul în care particulele sînt fără sarcină electrică. În timpul curgerii unui sistem dispers diluat, simetria stratului dublu electric este deformată, apare un e. de frînare a mișcării particulelor, care are drept rezultat o creștere a viscozității. Acest efect de modificare a viscozității datorat stratului dublu electric din jurul particulelor coloidale se numește e. *electroviscos primar*. Pe măsură ce concentrația fazei disperse crește, poate avea loc o interpătrundere a straturilor duble difuze a particulelor, ceea ce provoacă o creștere suplimentară a viscozității, cunoscută sub denumirea de e. *electroviscos secundar*. Mărimea acestui e. este proporțională cu pătratul fracției de volum Φ a fazei disperse. E. *electroviscos* a fost exprimat de Smoluchowski (1916) prin relația:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_e}{\eta_e} = 2{,}5\,\Phi\left[1 + \frac{1}{\eta_e \lambda a^2}\left(\frac{\varepsilon\xi}{2\pi}\right)^2\right],$$

în care a și η sînt raza medie a particulelor fazei disperse și respectiv viscozitatea, λ — conductibilitatea specifică a sistemului, ε și η_e — constanta dielectrică și respectiv viscozitatea mediului de dispersie, ξ — potențialul electrocinetic al particulelor cu sarcină electrică (potențialul zeta), iar Φ — fracția de volum a fazei disperse. Dacă Φ se apropie de zero, în cazul diluțiilor foarte mari, viscozitatea specifică se apropie de valoarea 2,5, adică ecuația lui Smoluchowski se reduce la ecuația lui Einstein: $\eta' = \eta(1 + 2{,}5\Phi)$, în care η' este viscozitatea medie a suspensiei și η — viscozitatea mediului de dispersie. În acest caz, distanța dintre particulele cu sarcini electrice se reduce aproape complet și e. electroviscos dispare. Ulterior, e. electroviscos a fost exprimat prin relații mai complexe (F. Booth), ținîndu-se seama de sarcina și numărul de ioni pe cm^3, de grosimea stratului dublu electric. El este greu de decelat din cauza suprapunerii e. electroviscos secundar și a fenomenului de floculare (coliziune) a particulelor care contribuie la creșterea viscozității.



25a 25b 26a 26b

Pentru e. electroviscos secundar, care este proporțional cu Φ^2, s-a propus relația (N. Street):

$$\eta_{sp} = 2{,}5\left[1 + \frac{1}{5\eta_e\lambda a^2}\left(\frac{\varepsilon\xi}{2\pi}\right)^2(1+\chi a)^2\Phi + \frac{2{,}5}{2\eta_e\lambda a^3}\left(\frac{\varepsilon\xi}{2\pi}\right)^2(1+\chi a)^2\Phi^2\right]$$

în care simbolurile au semnificațiile din ecuația lui Smoluchowski, $1/\chi$ reprezentînd grosimea stratului dublu electric. Relația care cuprinde ambele efecte a fost verificată în cazul emulsiilor și a dispersiilor de tipul latexurilor. E. electroviscos secundar se poate evalua din datele viscozimetrice, reprezentate sub forma:

$$\frac{\eta_{sp}}{\Phi} = K + K'\Phi,$$

ordonata la origine reprezentînd contribuția e. electroviscos primar, iar panta inițială de variație cu fracția de volum Φ — contribuția e. electroviscos secundar. În cazul latexurilor concentrate de polistiren aceste e. au fost evidențiate prin e. de creștere a volumului hidrodinamic al particulelor, coeficienții K fiind coeficienți de interacție hidrodinamici care cresc pe măsura micșorării diametrului particulelor. E. electroviscos accentuează deviația de la comportarea de lichid newtonian, pentru un sistem puternic ionic. Adaosul de electroliți produce o scădere pronunțată a viscozității emulsiei, favorizînd coalescența picăturilor și, ca urmare, stabilitatea se va diminua.

Bibl.: Booth, F., *Proc. Roy. Soc.* London A 203, 533, 1950; Street, N., *J. Colloid Sci.*, 13, 288, 1958; P. Sherman, Research 8, 396, 1955; Chan, F. S., Garing, D. A. I., *J. Colloid Interf. Sci.*, 22, 371, 378, 1966; Mîndru, I. și Ceacăreanu, D., *Chimia coloizilor și suprafețelor. Metode experimentale*, Ed. Tehnică, București, 1976.

E. *FOTOELECTRIC* este un proces prin care un foton interacționează direct cu un electron: fotonul este absorbit și transferă electronului întreaga sa energie $h\nu$ iar electronul este expulzat din atomul respectiv cu o energie cinetică egală cu energia inițială a fotonului incident, minus energia de legătură a electronului în atom (E_l)

$$E_e = h\nu - E_l \qquad (1)$$

E. fotoelectric este predominant la energii joase ale fotonilor în medii conținînd nuclee grele, cu Z mare, și el poate apărea chiar la energii mici ale radiațiilor infraroșii, vizibile sau ultraviolete, care pot smulge electroni din păturile de valență ale atomilor, depărtate de nucleu. Fotonii X ori γ, la energii mult mai mari, cauzează o expulzare de electroni din păturile interioare K și L, învecinate nucleului. Cînd fotonul incident are o energie egală sau mai mare decît energia de legătură a electronului în pătura K, e. fotoelectric se produce în proporție de 80% în pătura K; dacă energia fotonului este mai mică, atunci e. fotoelectric se va produce în acea pătură electronică (L sau M etc.), care are energii de legătură cît mai apropiate ca valoare de cea a fotonului. Electronul expulzat (fotoelectronul) are o direcție aproximativ perpendiculară pe direcția fotonului (la energii mici ale fotonului) și sub un unghi mai redus (la energii mai mari) (fig. 3). În locul vacant de pe pătura K sau L a atomului care a interacționat cu fotonul incident, vor intra electroni de pe păturile mai îndepărtate, ducînd la apariția radiațiilor X caracteristice absorbantului respectiv. Probabilitatea apariției e. fotoelectric depinde de energia fotonului, fiind proporțională cu $(h\nu)^{-3}$, și de numărul atomic al absorbantului, crescînd cu Z^3. Dependența mare a e. fotoelectric față de Z este cauza principală pentru care se folosesc materiale de protecție contra radiațiilor cu Z mare (în special plumbul). În țesuturile vii, e. fotoelectric este predominant la energii $h\nu$ sub 35 keV. Electronii expulzați prin e. fotoelectric, împreună cu electronii secundari Auger, produc ionizări secundare de care trebuie să se țină seama în calculul dozelor implicate în e. biologice.

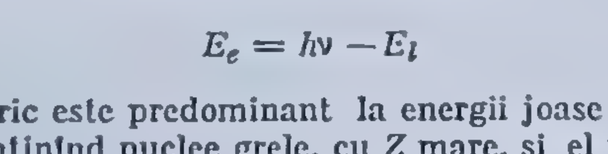


Fig. 3. Efectul fotoelectric.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Compuși marcați și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979; Idem, *Labelled Compounds and Radiofarmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, București, Wiley, Chichester, 1988.

E. *IZOTOPIC* este forma prin care se manifestă diferența de mase a izotopilor unui element chimic în realizarea unor procese fizico-chimice și influența asupra: proprietăților fizice, a reactivității chimice, adică asupra vitezei de reacție și asupra comportamentului izotopilor respectivi în procesele chimice asociate reacțiilor nucleare. În funcție de modul și domeniul manifestării e. izotopic se disting cel puțin trei categorii de e. *izotopice*: spectral, cinetic și nuclear sau e. *izotopic* de gradul II.

E. izotopic spectral. Influența e. *izotopic* (a izotopiei) asupra spectrelor atomice și moleculare se datorează deosebirii de mase ale nucleelor izotopice, care se manifestă prin apariția în spectre a unor deplasări, modificări de maxime ale lungimilor de undă. De asemenea, deosebirile în valorile *spinilor nucleari* produc modificări în structura fină a spectrelor. Înlocuirea într-o moleculă complexă a unei părți din atomii din care se compune, cu izotopi ai atomilor respectivi, duce la dezechilibrarea simetriei moleculei, care provoacă o anulare a hibridizării unor niveluri energetice și a unor tranziții interzise. Acest fapt duce în final la despicarea spectrelor și la apariția unor linii și benzi noi în spectrele vibrațional infraroșii și combinatorii de difuzie. Se știe că frecvența liniilor spectrului de emisie al atomului de hidrogen se descrie cu ajutorul formulei Balmer-Bohr:

$$\nu = R_\infty \frac{1}{1+\frac{m_0}{M}}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (1)$$

unde n_1 și n_2 reprezintă numerele cuantice care exprimă numărul seriei spectrale și de linii în serie, m_0 — masa electronului, M — masa nucleului iar R_∞ — constanta lui Rydberg

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{ch^3} = 109737{,}30\ \text{cm}^{-1}$$

Dacă în formula (1) înlocuim datele referitoare la hidrogen cu cele ale deuteriului, datorită masei nucleului M_D diferită de M_H se obține relația:

$$\frac{\nu_D - \nu_H}{\nu_H} = \frac{m_0(M_D - M_H)}{M_H(M_D - m_0)} \qquad (2)$$

sau, dacă se trece la lungimi de undă λ, știind că $\lambda = \frac{1}{\nu}$ se obține:

$$\Delta\lambda = \lambda_D - \lambda_H = -\lambda_H \frac{m_0(M_D - M_H)}{M_H M_D} \qquad (3)$$

Cunoscînd valorile: $M_H = 1{,}0081$; $M_D = 2{,}0147$ și $m_0 = \frac{1}{1840}$, și introducîndu-le în relația (3) se obține valoarea e. izotopic în deplasarea lungimii de undă atribuită deuteriului:

$$\Delta\lambda = -2{,}72 \cdot 10^{-4}\,\lambda_H$$

Spectrele vibraționale suferă, de asemenea, modificări ale frecvențelor, datorită diferenței de mase ale nucleelor supuse vibrației moleculare. Conform mecanicii cuantice, energia vibrațională are valori discrete, descrise de relația:

$$E = \omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_0\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (4)$$

în care E este energia exprimată în cm^{-1}; $v = 0, 1, 2\ldots$, reprezintă numărul cuantic vibrațional ce determină nivelul energetic; x_0 — coeficientul de nearmonicitate, adică corecția la abaterea de la armonicitatea oscilației. Substituind în moleculă nucleul M cu izotopul său M*, care aduce modificări în sistemul de mase prin aceea că se introduce masa redusă μ și frecvența modificată:

$$\mu = \frac{M_0 M^*}{M_0 + M^*}\,;\quad \omega_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu}$$

în care ω_0 este frecvența exprimată în s^{-1}, k — constanta de forță a legăturii chimice. Notînd $\omega_0/\omega_0^* = \sqrt{\mu^*/\mu}$ și $\rho = \sqrt{\mu/\mu^*}$ se obține $\omega_0/\omega_0^* = \rho^{-1}$ și $x_0\omega_0/x_0^*\omega_0^* = \rho^{-2}$ și introducînd în relația (4) se deduce relația energiei pentru molecula izotopică:

$$E^* = \rho\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \rho^2 x_0\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (5)$$

Considerînd că numărul cuantic de oscilație $v = 0$ adică energia vibrațională este minimă, relațiile (4) și (5) devin:

$$E_0 = \frac{1}{2}\omega_0\left(1 - \frac{1}{2}x_0\right);\quad E_0^* = \frac{1}{2}\mu\omega_0\left(1 - \frac{1}{2}\rho x_0\right)$$

Dacă se neglijează corecția de nearmonicitate, ceea ce se poate face în cazul unei precizii medii, se obține:

$$E_0 = \frac{1}{2}\omega \text{ și } \Delta E_0 = E_0 - E_0^* = \frac{1}{2}(1 - \rho)\omega \qquad (6)$$

ceea ce arată e. izotopic spectral produs de izotopul greu al hidrogenului, deuteriul, în banda de energii ale nivelului E_0. De asemenea, după un raționament similar, se demonstrează e. izotopic în deplasarea frecvenței de oscilație pentru tranzițiile de pe nivelurile energetice $0 \to 1$ și $0 \to 2$;

$$\Delta\nu_{0,1} = (\rho - 1)\omega_0 - 2(\rho^2 - 1)x_0\omega_0$$

$$\Delta\nu_{0,2} = 2(\rho - 1)\omega_0 - 6(\rho^2 - 1)x_0\omega_0$$

(7) Aceste deplasări de frecvențe se pot ușor detecta în spectrele infraroșii atunci cînd în moleculă se substituiesc atomi cu izotopi ai acestuia ca de exemplu H cu $^2H(D)$. Un alt exemplu ni-l oferă banda (0, 2) în spectrul IR al $H^{35}Cl$ și $H^{37}Cl$, pentru care parametrii $\rho = 1{,}00077$, $\omega_0 = 2989\ cm^{-1}$ și $x_0\omega_0 = 51{,}7\ cm^{-1}$; pentru al doilea izotop al clorului, deplasarea frecvenței vibraționale și a lungimii de undă electronice de pe nivelul 0 pe 2 se obțin valorile: $\Delta\nu_{0,2} = 4{,}12\ cm^{-1}$ și $\Delta\lambda_{0,2} = 12{,}5\ \text{Å}$. E. izotopice similare se produc și în spectrele moleculare.

E. izotopic cinetic. Viteza unei reacții chimice, în fază gazoasă, în forma generală, se scrie conform legii lui Arrhenius:

$$k = Pze^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (8)$$

unde k este constanta de viteză a reacției chimice, z — numărul de ciocniri, Q — energia de activare, P — factor preexponențial, R — constanta gazelor, T — temperatura absolută. Dacă în moleculă se introduc izotopi ai atomilor constituenți (mărimi notate cu asterisc) raportul relațiilor k/k^* este arătat de relația:

$$\frac{k}{k^*} = \left(\frac{z}{z^*}\right)e^{-\frac{Q-Q^*}{RT}} \qquad (9)$$

Se știe că, conform teoriei cinetice a gazelor, numărul de ciocniri z, între două molecule diferite cu masele M_A și M_B este proporțional cu fracția: $\sqrt{\frac{(M_A + M_B)}{M_A M_B}}$. Dacă molecula A este constituită din H_2 sau din D_2 (adică $^2H_2$) și reacționează cu molecula grea B, pentru simplificarea calculelor se poate considera că $M_A + M_B \approx M_B$; se poate scrie astfel: $z_H/z_D = \sqrt{M_{D_2}/M_{H_2}} = \sqrt{2}$ și introducînd în relația (9), se obține raportul constantelor de viteză ale reacției moleculei grele cu H_2 și D_2:

$$k_H/k_D = 1{,}41\ e^{-\frac{Q_H - Q_D}{RT}} \qquad (10)$$

din care se poate trage concluzia că substituția izotopică, adică e. *izotopic*, modifică valoarea energiei de activare a sistemului respectiv. Un alt raționament ne demonstrează, la fel, e. *izotopic* asupra vitezei de reacție. De exemplu, viteza unei reacții în care se rupe o legătură C—H nu este aceeași cu viteza ruperii unei legături C—D. La temperatura normală se poate considera că moleculele au legăturile lor chimice în starea vibratorie cea mai joasă, ca la zero absolut, astfel că energia punctului zero E_0 este $E_0 = h\upsilon/2$. Se cunoaște relația frecvenței vibratorii fundamentale υ:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f/m} \qquad (11)$$

în care f — constanta de forță (dyn/cm) iar m — masa redusă a atomilor H și C și respectiv D și C. Din această relație se observă că frecvența vibrațiilor este cu atît mai mică cu cît masa atomilor este mai mare. Efectuînd înlocuirea respectivă în (11) se obține relația:

$$E_0 = \frac{h}{4\pi}\sqrt{f/m} \qquad (12)$$

(7) În ecuația (12) toți factorii au aceeași valoare, cu excepția maselor. Astfel, pentru *H* valoarea $1/m$ este aproximativ

≈ 1, iar pentru D cca 0,7. Rezultă că E_0 este direct proporţională cu $\sqrt{1/m}$ şi, astfel, în consecinţă, energia punctului zero este mai mare pentru legătura C—H decît pentru legătura C—D şi ca atare energia de activare a ruperii legăturii C—H este mai mică decît cea a legăturii C—D (v. *Schimb izotopic*). De asemenea, în reacţiile de cataliză acido-bazică (reacţii protolitice : $RH + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RH_2^+ + A^-$; $RH_2^+ \xrightarrow{k_3} X$)

e. *izotopic* se manifestă printr-o micşorare a vitezei de reacţie în cazurile substituţiei hidrogenului cu deuteriu, dat fiind că, aşa cum s-a descris mai sus, compuşii cu deuteriu, reacţionează în principiu mai lent, deci raportul constantelor de viteză $k_H/k_D > 1$. În acest caz, reacţia protolitică nu mai trece printr-un stadiu de preechilibru şi cataliza poate avea loc nu numai prin intermediul acizilor propriu-zişi, furnizorii de ioni de hidrogen, dar şi a altor substanţe apte de a furniza protoni moleculei reactante RH (cataliză acidă generală). Există cazuri cînd $k_H/k_D < 1$, adică compuşii cu deuteriu reacţionează mai rapid. În astfel de cazuri reacţia de cataliză trece printr-un stadiu de echilibru intermediar şi are loc numai prin mijlocirea ionilor liberi [H_3O^+] (cataliză acidă specifică), ceea ce înseamnă că constanta de viteză k este proporţională cu concentraţia [H_3O^+] şi nu depinde de concentraţia HA, după cum rezultă din ecuaţiile :

$$V = k_2 \frac{K}{K_{HA}} [H_3O^+][RH] = k''[RH],$$

în care :

$$K = \frac{[RH_2^+][A^-]}{[RH][HA]}$$

$$K_{HA} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

E. izotopic nuclear (sau de gradul II) se numesc procesele radiochimice caracterizate printr-o distribuţie inegală (neechivalentă) a izotopilor şi a izomerilor nucleari, între diferitele forme chimice atomare şi moleculare produse ca urmare a reacţiilor nucleare de captură neutronică. E. *izotopic nuclear* se poate manifesta prin următoarele modificări şi deosebiri de parametri : deosebiri în spectrele radiaţiei gamma de captură ; modificări ale coeficienţilor de conversie a radiaţiilor γ moi de captură ; prezenţa stărilor de izomerizare la unul din izotopi şi la care revenirea la starea fundamentală se face prin conversie internă ; modificări ale gradului (coeficientului) de retenţie în cazul proceselor nucleare de recul (v. *Atomi de recul*). E. *izotopice* în retenţia atomilor de recul se manifestă prin creşterea gradului de retenţie la izomerii cu $T_{1/2}$ mai mare. Astfel, prin iradierea cu neutroni termici a brombenzenului şi a bromoformului, se observă că retenţia celor doi izomeri ^{80}Br şi ^{80m}Br diferă în medie cu 15% ($T_{1/2}$a ^{80}Br este 18 min iar $T_{1/2}$ a ^{80m}Br de 4,4 h). Prin adăugarea, în proba de iradiat, a unor substanţe acceptoare de radicali liberi, de exemplu brom, e. *izotopic* este redus la valori neperceptibile şi, invers, e. *izotopic* devine mai mare cînd se adaugă substanţe care reacţionează cu atomi de brom termici, formînd compuşi organici, ca de exemplu hidrocarburi nesaturate. Comportarea diferită a atomilor de brom în compuşii organici, sub impactul e. *izotopic* se explică prin sarcinile diferite pe care aceştia le au în diferiţi compuşi organici. Rezultă, în acest sens, că, sarcina medie a ^{82}Br este mai mare decît a ^{80m}Br, dat fiind că ^{82}Br se formează din ^{82m}Br prin tranziţie izomerică. Ca urmare acestui fapt devine mult mai probabilă reacţia iono-moleculară a acestor specii active de energie înaltă, a atomilor de ^{82}Br în comparaţie cu atomii ^{80m}Br, în soluţie, ca de exemplu :

$$CCl_3\dot{B}r + \dot{B}r \rightarrow CCl_3\dot{B}r^+ + Br$$

$$CH_2IBr + \dot{B}r^+ \rightarrow CH_2Br^+ + \dot{B}rI^+$$

În acest sens este explicabil faptul de ce retenţia atomilor de recul de ^{80m}Br este mai mare decît cea a ^{82}Br. De asemenea, influenţa e. *izotopic* asupra gradului de retenţie se mai poate explica şi prin proporţia diferită a conversiei radiaţiilor gamma moi, ca de exemplu în cazul iradierii cu neutroni a $SbPh_3$ (Ph = fenil) la care s-a constatat că retenţia izotopului ^{122}Sb este mai mare decît cea a lui ^{124}Sb, probabil din cauza unui grad mai mare de conversie a radiaţiilor γ ale lui ^{124}Sb.

Bibl. : Brodskii, A. I., *Himiya izotopov*, Ed. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1952 (lb. rusă) ; Nesmelanov, An. N., *Radiohimiya*, Ed. Himiya, Moskva, 1972 (lb. rusă) ; Gălăţeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1970 ; Balaban, A. T., Gălăţeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Compuşi marcaţi şi radiofarmaceutici cu aplicaţii în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1979 ; Idem, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, Wiley Chichester, 1988.

E. *PEROXIDIC* este o abatere de la regula lui Markovnikov de adiţie a acidului bromhidric (nu şi a acizilor fluorhidric, clorhidric, iodhidric) la olefinele cu o grupă marginală $=CH_2$, la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen (în absenţa aerului şi la puritate înaltă a olefinei). În prezenţa oxigenului şi a luminii ultraviolete sau a urmelor de peroxizi, adiţia se face la grupa olefinică marginală (ultimul atom de carbon) contrar regulii lui Markovnikov. Spre exemplificare, adiţia acidului bromhidric la propenă se poate face :

$$HBr + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{peroxizi}]{\text{fără}} CH_3-CHBr-CH_3$$

(conform regulii lui Markovnikov) ;
sau :

$$HBr + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{peroxizi}]{\text{cu}} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

(conform e. *peroxidic*)

E. *SALIN DE PRECIPITARE ŞI DE CREŞTERE A SOLUBILITĂŢII NEELECTROLIŢILOR* reprezintă variaţia solubilităţii unei soluţii de neelectrolit la adăugarea unui electrolit.

Interacţiunile ion-solvent care se soldează cu formarea ionilor solvataţi, entităţi dinamice dotate cu o structură ce diferă energetic de structura de cvasi-reţea a solventului pur, sînt responsabile pentru modificarea solubilităţii unui neelectrolit eventual prezent în soluţia de electrolit. Două e. au loc atunci cînd soluţiei saturate i se adaugă un electrolit : unul, foarte frecvent, de micşorare a solubilităţii neelectrolitului (e. de precipitare, *salting-out*), considerat ca un e. normal, şi altul, mult mai rar, de creştere a solubilităţii (*salting-in*), considerat anormal. E. de precipitare se explică prin extragerea apei din asociatele neelectrolit-apă de solvatare de către ionii electrolitului adăugat şi constituie baza unei tehnologii de separare deseori utilizată în chimia organică preparativă. În cazuri excepţionale, ionii electrolitului pot manifesta preferinţă faţă de moleculele de neelectrolit, asociindu-se cu acestea şi nu cu moleculele de apă (sau solvent), ceea ce

macroscopic se traduce prin creşterea de solubilitate a neelectrolitului. Variaţiile de solubilitate ale neelectrolitului, observate experimental, se pot exprima cu ajutorul ecuaţiei lui Seceno v :

$$\lg \frac{s}{s_0} = k_s c, \qquad (1)$$

unde s_0 şi s reprezintă solubilităţile în solventul lipsit şi, respectiv, adiţionat de electrolit ; c — concentraţia molară a electrolitului, iar k_s — o constantă de proporţionalitate. Diferenţa de solubilitate $\Delta s = s_0 - s$ este pozitivă în c. de precipitare şi negativă în celălalt caz. La concentraţii mici, variaţia relativă $\Delta s/s_0$ a solubilităţii este proporţională cu concentraţia molară c, ceea ce constituie condiţia limită a relaţiei (1) cu semn schimbat. Într-adevăr, dacă se scrie :

$$-\lg \frac{s}{s_0} = -\lg \frac{s_0 - \Delta s}{s_0} = -\lg \left(1 - \frac{\Delta s}{s_0}\right) \qquad (2)$$

şi dacă $\Delta s/s_0 \ll 1$ rezultă că :

$$-\lg \left(1 - \frac{\Delta s}{s_0}\right) = \frac{\Delta s}{s_0}. \qquad (3)$$

Variaţia de solubilitate Δs poate fi calculată cu uşurinţă dacă se cunoaşte numărul de solvatare N_s din zona A a electrolitului folosit. Trebuie să se menţioneze că de astă dată N_s reprezintă suma numerelor de solvatare a cationului şi anionului. Să presupunem că are loc e. normal, de micşorare a solubilităţii şi că soluţiei de neelectrolit i se adaugă o sare în concentraţie molară c_1. După adăugarea celor c_1 moli/l. pentru dizolvarea neelectrolitului rămîn doar : $55{,}5 - N_s c_1$ moli de apă. Presupunînd directa proporţionalitate dintre solubilitate şi numărul molilor de apă disponibili (situaţi în afara învelişului de hidratare a ionilor electrolitului), se poate scrie :

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{55{,}55 - N_s c_1}{55{,}55} \qquad (4)$$

unde s_1 este solubilitatea înregistrată în urma scoaterii din circuit a moleculelor de apă din primul înveliş de hidratare. Transformînd (4), mai avem :

$$s_1 = s_0 - \frac{s_0 N_s}{55{,}55} c_1 \qquad (5)$$

Scriind diferenţa $-\Delta s$, obţinem :

$$s_1 - s_0 = -\Delta s_1 = -\frac{s_0 N_1}{55{,}55} c_1, \qquad (6)$$

şi, în sfîrşit :

$$\frac{\Delta s_1}{s_0} = \frac{N_s}{55{,}55} c_1 = k_1 c_1 \qquad (7)$$

unde

$$k_1 = \frac{N_s}{55{,}55} \ (\approx k_s) \qquad (8)$$

Să presupunem că $N_s = 6$, iar $c_1 = 1\ M$. Rezultă :

$$\frac{\Delta s_1}{s_0} = \frac{6}{55{,}55} \times 1 = 0{,}108$$

ori $s_1/s_0 = 0{,}892$. Deci solubilitatea neelectrolitului în adaos de sare în concentraţie $1\ M$ este micşorată cu aproximativ 11%. Compararea prevederilor teoretice pentru raportul s/s_0 cu datele experimentale arată că acestea din urmă sînt mai mici, ceea ce demonstrează necesitatea ajustării teoriei. Într-adevăr, concordanţa se îmbunătăţeşte dacă în bilanţ se includ şi moleculele de apă angajate şi în cea de-a doua sferă de hidratare (zona B). Ţinînd seama de e. datorat acestor molecule de apă se calculează o nouă contribuţie Δs_2 la modificarea concentraţiei neelectrolitului :

$$\Delta s_2 = s_0 - s_1 = \frac{\mathfrak{N} c_1}{1000} \frac{4\pi (z_1 e_0)^2 (\alpha_{H_2O} - \alpha_{ne})}{D_{sol}^2 kT r_h} \qquad (9)$$

unde α_{H_2O} şi α_{ne} sînt polarizabilităţile de orientare ale moleculelor de apă şi de neelectrolit ; D_{sol} — constanta dielectrică a soluţiei de neelectrolit (valoare de volum) şi r_h — raza primei sfere de hidratare. Polarizabilităţile de orientare α_{H_2O} şi α_{ne} depind de pătratul momentelor dipolare ale moleculelor respective ($= \mu_i^2/3\,kT$) : or, cum în multe cazuri $\mu_{H_2O} > \mu_{ne}$, rezultă că şi $\alpha_{H_2O} > \alpha_{ne}$ şi deci $\Delta s_2 > 0$; e. înregistrat este cel de micşorare a solubilităţii (precipitare). Luînd în considerare şi corecţia datorată celui de al doilea înveliş de hidratare (zona B) rezultă că solubilitatea s a neelectrolitului, în prezenţa unui electrolit, devine :

$$s = s_0 - \Delta s_1 - \Delta s_2 = s_0 - \Delta s, \qquad (10)$$

unde $\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2$. Sau, exprimînd abaterea relativă $\Delta s/s_0$, mai avem :

$$\frac{\Delta s}{s_0} = k_1 c_1 + k_2 c_1 = k_s c_1, \qquad (11)$$

unde :

$$k_2 = \frac{\mathfrak{N}}{1000} \frac{4\pi (z_1 e_0)^2 (\alpha_{H_2O} - \alpha_{ne})}{D_{sol}^2 kT r_h}, \text{ iar } k_s = k_1 + k_2.$$

Relaţia (11) este în bun acord cu experienţa, la soluţii diluate. Se constată condiţionarea fenomenului de precipitare de către inegalitatea $\mu_{ne} < \mu_{H_2O}$ şi a celui de creştere a solubilităţii în cazul mult mai rar, $\mu_{ne} > \mu_{H_2O}$. Constanta k_s poate fi exprimată şi cu ajutorul volumelor molare parţiale $\bar{V}_{ne}$ al neelectrolitului şi $\bar{V}_s$ al sării :

$$k_s = \frac{\bar{V}_{ne}(V_s - \bar{V}_s)}{RT\beta_{solvent}}, \qquad (12)$$

unde V_s este volumul molar al sării, iar $\beta_{solvent}$ — coeficientul de compresibilitate al solventului. Diferenţa $V_s - \bar{V}_s$ se corelează cu fenomenul de electrostricţiune şi deci cu hidratarea ionilor. Precipitarea prin adaos de electrolit mult folosită în practică este un exemplu de aplicare a electrochimiei în procesele industriale ; solvenţi ca eterul se recupe-

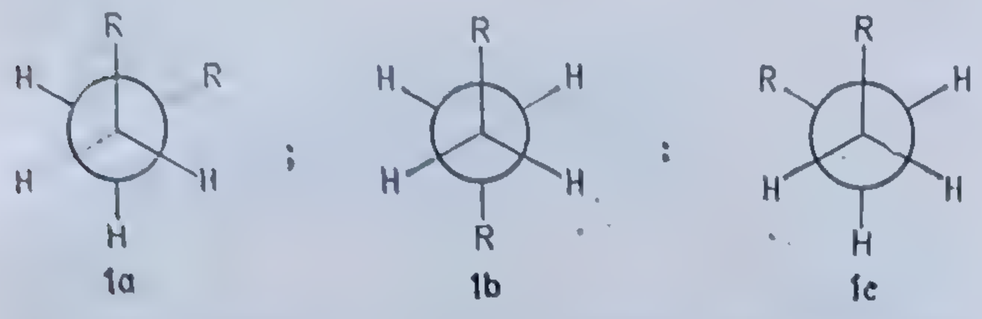
rează din apă prin e. salin provocat de adaosul de NaCl; precipitarea sau separarea prin e. salin constituie o etapă intermediară în fabricarea săpunului și a coloranților. Prepararea detergenților, polimerizarea în emulsie (cauciucul) și concentrarea antibioticelor și a vitaminelor din soluții apoase sînt tributare, undeva, pe parcursul procesului lor tehnologic, e. salin de creștere a solubilității. Dar, aici, e. salin de creștere a solubilității nu este asociat cu evenimentul rar al inegalității $\mu_{n_0} > \mu_{H_2O}$, ci cu prezența unor electroliți organici conținînd ioni considerabili, ale căror momente dipolare sînt mai mici decît μ_{H_2O}. Explicația se poate da luînd în considerare interacțiunile datorate forțelor de dispersie, neglijate pînă aici. Energia U a forțelor de dispersie este de forma:

$$U = \frac{h\nu}{2R^6} \cdot (\alpha_{d,\text{ion}} \cdot \alpha_{d,\text{mol}}), \qquad (13)$$

unde ν este frecvența de vibrație a electronului în starea de minimă energie, iar $\alpha_{d,\text{ion}}$ și $\alpha_{d,\text{mol}}$ — polarizabilitățile de deformare ale ionului și moleculei cu care el interacționează. Spre deosebire de polarizabilitatea de orientare, pomenită mai sus (vezi ecuația (9)), polarizabilitatea de distorsiune e puternic dependentă de dimensiunea particulei; în cazul unor particule avînd simetrie sferică, ea depinde de r^3, unde r este raza sferei. Dacă moleculele de neelectrolit depășesc cu mult dimensiunile moleculelor de apă, ceea ce se întîmplă adeseori, rezultă că energia de interacțiune a ionului va fi mai mare cu moleculele de neelectrolit decît cu moleculele de apă. Interacțiunea însă nu trebuie înțeleasă numai prin prisma forțelor dispersive, deoarece în acest caz e. salin de creștere a solubilității neelectrolitului ar trebui să fie predominant și cel de precipitare doar excepție. Fenomenele trebuie considerate în complexitatea lor și, în bilanțul energetic, trebuie incluse concomitent și forțele ion-dipol; după cum în sistem predomină acestea din urmă sau forțele dispersive, se va manifesta e. de precipitare sau respectiv cel de creștere a solubilității. S-a menționat că parametrul decisiv în impunerea forțelor dispersive îl constituie dimensiunea moleculei; în același timp însă, trebuie subliniată constatarea că, adeseori, în ciuda dimensiunilor considerabil mai mari ale moleculei de neelectrolit, adaosul de sare are ca e. totuși precipitarea lui. Pentru ca e. anormal să se producă, este necesar ca și ionii sării adăugate să fie mari, deoarece așa cum se vede din ecuația (13) la fixarea energiei de dispersie participă polarizabilitățile de deformare ale ambelor molecule, prin produsul lor. Dovada experimentală se poate face urmărind e. adaosului de săruri de amoniu și de tetraalchil amoniu NR_4^+, unde R este CH_3, C_2H_5 etc., la soluția apoasă a unui neelectrolit dat. Dacă neelectrolitul este acidul benzoic (disocierea lui foarte redusă permite asimilarea cu un neelectrolit), e. salin de precipitare se observă la adaos de sare de amoniu, dar e. anormal, de creștere a solubilității, se constată începînd chiar cu sarea de tetrametilamoniu. Fenomenul a primit și o explicație cantitativă, concordantă cu experiența, cu tot caracterul aproximativ al ecuației ce servește la calculul energiei dispersive. Multe din reacțiile chimice fundamentale din organismele vii se desfășoară în sisteme conținînd neelectroliți, apă și ionii unor electroliți. Anumite valori ale energiilor de interacțiune neelectrolit-apă și ion-apă sau ion-neelectrolit, bine determinate, condiționează schimburile de materie de la nivelul membranelor celulelor vii; apa este un participant în etapele hotărîtoare ale fotosintezei. În hemoglobină, o moleculă de apă ocupă cel de-al 6-lea centru de coordinare al Fe(II) din grupa funcțională și poate fi ușor substituită de oxigenul molecular. Dar dacă apa ocupă simultan două centre de coordinare ale Fe(II), așa cum se întîmplă în cazul hemului, compusul este repede oxidat și își pierde capacitatea de transportor al oxigenului de la plămîni spre zonele unde el este necesar proceselor metabolice. Schimburile chimice din organisme implică transportul ionilor prin membrane, procese puternic dependente de e. de alterare a structurii apei de către ioni și interfețele membrană-lichid. Organismul este capabil să facă diferențieze și să mențină un echilibru perfect al unor ioni asemănători, cum sînt Na^+ și K^+, în interiorul celulelor și în mediul interstițial, utilizînd, se pare, printre altele, diferențele de dimensiune dintre ionii hidratați și e. diferite pe care aceștia le exercită asupra structurii apei. Dar nu numai membranele, ci și biopolimerii se găsesc înconjurați de un înveliș structurat de apă. Orice grupare încărcată electric aparținînd acestora este hidratată la fel cu ionii liberi; nici „segmentele" lor hidrofobe nu scapă unei hidratări, cu un strat de molecule de apă special orientate față de ele. Restricțiile impuse de aceste învelișuri de hidratare influențează puternic chimismul lor și, uneori, se pare, chiar și configurația lor structurală. Dacă acest înveliș de hidratare este distrus prin intervenția unor factori exteriori cum ar fi temperatura sau presiunea, se declanșează interacțiuni intra- și intermoleculare soldate cu coagularea proteinei. Degradarea proteinelor prin adaos de electroliți se explică de asemenea prin facultatea ionilor de a altera structura învelișului de hidratare a proteinei (macromoleculară-neelectrolit). (V. și e. *de solvent*.)

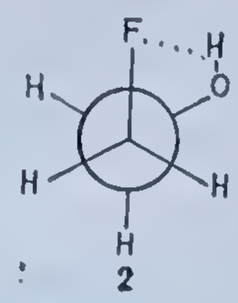
E. *STERICE* reprezintă modificarea proprietăților unei molecule (atît fizice cît mai ales chimice), ca rezultat al unor aglomerări de grupe voluminoase în regiuni moleculare cheie (de exemplu, centrul de reacție). Alături de e. electronice, e. *sterice* determină reactivitatea moleculară. Studii recente au arătat că e. *sterice* depășesc în cele mai multe cazuri ponderea e. electronice în determinarea reactivității chimice. E. sterice sînt de cea mai mare importanță în desfășurarea proceselor enzimatice și biochimice. Rezultatul cinetic al unui e. *steric* este fie *întîrzierea sterică* (sau *împiedicarea sterică*), fie *accelerarea sterică*. Împiedicarea sterică în reacții organice a fost observată cu puțin înainte de apariția teoriei atomului de carbon tetraedric (van't Hoff și Le Bel, 1874). Astfel, Hoffmann (1872) a admis că imposibilitatea transformării anilinelor *orto*-disubstituite în săruri cuaternare de amoniu se datorește volumului substituenților vecini grupei amino. Această idee, formulată și de alți cercetători ai timpului (de exemplu, F. Kehrmann, 1888, A. Claus, 1891, a fost clar exprimată și argumentată experimental de Victor Meyer în ultima decadă a secolului trecut. Următorul pas în dezvoltarea concepțiilor de împiedicare sterică a fost făcut de către Ingold. Acesta a arătat că ideea de „împiedicare sterică" implică cinetic o „întîrziere sterică" și ca atare trebuie să existe și o „accelerare sterică". Ingold a recunoscut că imaginea unei aglomerări la centrul de reacție este corectă și a dedus că aceasta trebuie să aibă repercusiuni și asupra reactivității chimice și asupra proprietăților fizice. El a împărțit e. sterice în e. *sterice primare* și e. *sterice secundare*. Primele dintre acestea corespund comprimării sterice exercitate de grupele voluminoase asupra centrului de reacție fie în starea de tranziție (întîrziere sterică), fie în starea inițială (accelerare sterică). Aceste e. se resfrîng întotdeauna asupra reactivității moleculare. E. *sterice* secundare se datoresc împiedicării transmiterii e. electronice prin legăturile din moleculă, ca rezultat al deformărilor produse în geometria moleculară de prezența grupelor voluminoase. Aceste e. modifică atît reactivitatea chimică cît și proprietățile fizice. O altă dezvoltare a teoriilor privind e. *sterice* a constituit-o prinderea lor în relații liniare de energie liberă (v. *Constante de substituent*), prin care e. fiecărei grupe este exprimat printr-un parametru steric, o constantă de substituent. Acești parametri au fost determinați la început empiric (R. W. Taft, 1952), după care au fost apreciați teoretic din considerente de geometrie moleculară (de exemplu, raze van der Waals, Charton, 1973). În prezent se fac eforturi mari pentru găsirea unor forme de redare cantitativă a e. *sterice*, în special pentru înțelegerea unor procese biochimice, de interes în numeroase ramuri de activități umane (medicină, zootehnie, agricultură etc.).

Afectarea echilibrelor conformaționale. Grupele voluminoase din jurul axelor moleculare pot afecta puternic stabilitatea diferiților conformeri posibili, echilibrele conformaționale. Astfel, la etani disubstituiți simetric cu grupe voluminoase, dintre cele trei conformații intercalate posibile, conformația *antiperiplanară* **1***b* este mult mai stabilă decît conformația *sinclinală* (sau *gauche*, **1***a* și **1***c*):



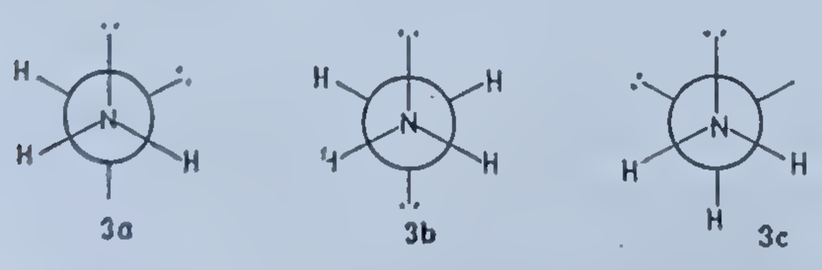
1a **1b** **1c**

Respingerile dintre grupele vecine din conformațiile sinclinale (**1***a*, **1***c*) denumite și *interacțiuni gauche* sînt relativ mici, în butan (**1**, R=CH_3) conformația *anticlinală* este cu numai 0,8 kcal/mol (3,34 kJ/mol) mai stabilă decît conformația *gauche*. Interacțiunile *gauche* pot crește simțitor cu mărimea grupelor sau pot fi contrabalansate de alte efecte. Astfel, în 2-fluoroetanol, conformația *gauche* este mai stabilă decît conformația *antiperiplanară*, probabil datorită stabilirii



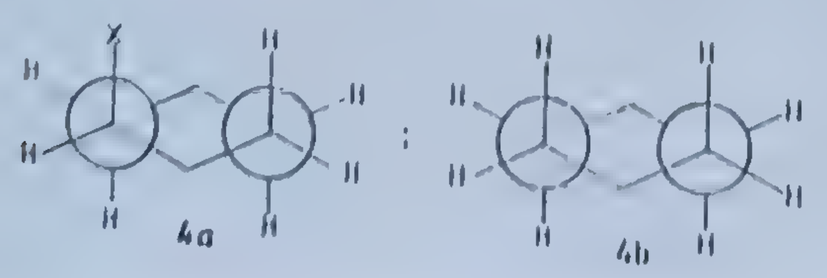
2

unor legături de hidrogen (J. A. Pople și colab., 1975). La molecule heteroatomice, cum ar fi hidrazina (**3**) și alți compuși similari (derivați organici ai hidrazinei, compuși conținînd legături N—S, N—O etc.) conformația cu electronii neparticipanți în *gauche* este mai stabilă decît cea în care aceștia sînt plasați în *anti*:



3a **3b** **3c**

Preferința catenelor heteroatomice de a adopta conformația posedînd numărul maxim de interacțiuni *gauche* între electronii neparticipanți este generală și poartă denumirea de e. *gauche*. În sistemele ciclice netensionate, cum este ciclohexanul, substituenții voluminoși preferă să se așeze într-o conformație ecuatorială. În conformația axială a derivaților de ciclohexan monosubstituit (*4a*), numărul interacțiunilor *gauche* este mai mare decît în conformerul ecuatorial *4b*. Diferența de energie dintre conformerul ecuatorial și cel axial poartă denumirea de *energie conformațională*:



4a **4b**

Dacă X în *4* este halogen, energia conformațională este mică, 0,4 kcal/mol (1,92 kJ/mol); ea este mult mai mare pentru grupe alchil, pentru metil de 1,7 kcal/mol (7,11 kJ/mol) iar pentru *t*-butil energia conformațională este de peste 5 kcal/mol (peste 21 kJ/mol). Aceasta face ca *t*-butilciclohexanul să fie conformațional omogen, existînd practic numai în conformația eclipsată (*4b*, X = *t*-butil).

E. sterice primare și reactivitatea chimică

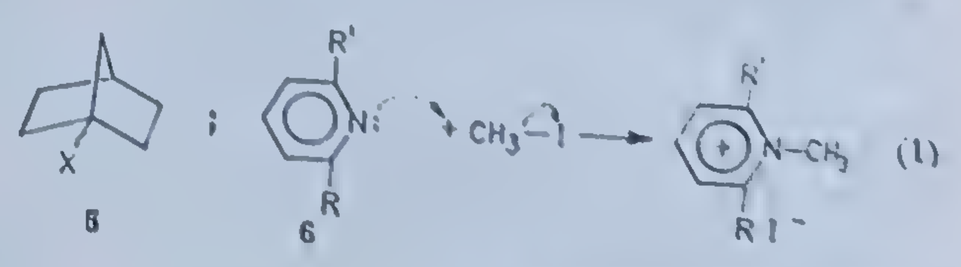
Aglomerarea de grupe voluminoase la un centru reactiv din moleculă va afecta reactivitatea acestui centru în toate tipurile de reacții, fie acestea heterolitice, fie radicalice sau reacții biochimice.

1. *Bazicitatea aminelor.* Este știut că bazicitatea metilaminei și dimetilaminei este mai mare decît a amoniacului, dar trietil amina este o bază mult mai slabă decît primele două amine:

	NH_3	H_2N-CH_3	$HN(CH_3)_2$	$N(CH_3)_3$
$10^5 K_b$	1,7	43,8	52,0	5,5

Creșterea bazicității este rezultatul unui e. electronic (e. + *I* al grupelor alchil). Scăderea bazicității la amina terțiară este rezultatul aglomerării grupelor alchil în jurul atomului de azot, care împiedică adoptarea configurației tetraedrice în ionul de amoniu (H. C. Brown). Dacă grupa este foarte voluminoasă, de exemplu, grupa *t*-butil, scăderea bazicității se observă chiar la amina primară. Lungirea legăturii C—heteroatom duce la atenuarea e. steric primar, la fosfine și arsine variația bazicității fiind cea anticipată din e. electronice (de exemplu, $H_3P < H_2PR < HPR_2 < PR_3$). Dimpotrivă, scurtarea acestei legături face ca e. primar să se resimtă indiferent de numărul și natura grupei alchil. Astfel, oricare dintre alcooli este o bază mai slabă ca apa.

2. *Deplasări nucleofile la carbonul saturat.* E. *sterice* în aceste reacții au fost amplu studiate de către Ingold, H. C. Brown, J. D. Roberts și alții. Ingold a arătat că în reacții în care centrul de reacție devine mai aglomerat decît în starea inițială, va avea loc o întîrziere sterică, în timp ce în reacții în care starea de tranziție este mai descongestionată steric vor decurge cu accelerare sterică. Astfel, reacțiile *SN*2 sînt împiedicate steric, în timp ce reacțiile *SN*1 pot fi favorizate steric (schimbarea hibridizării de la sp^3 la sp^2 duce la o creștere a unghiului de valență de la 109° la 120°, deci îndepărtarea grupelor voluminoase. Cu toate acestea și în reacții *SN*1 se pot observa întîrzieri sterice dacă atomul de carbon central nu poate adopta o configurație plană, necesară rehibridizării. Un exemplu de acest gen este furnizat de compușii policiclici rigizi **5**. Prin lucrări sistematice, H. C. Brown a demonstrat că ceea ce Ingold a stabilit pentru substratul care suferă procesul *SN*2 este valabil și pentru reactantul care produce atacul nucleofil. În acest scop el a studiat reacția halogenurilor de metil cu piridine substituite **6**:

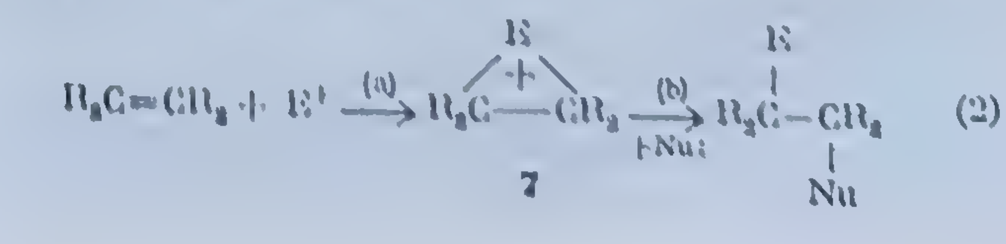


5 **6**

(1)

Cu cît volumul grupelor R în **6** este mai mare, cu atît reacția decurge mai greu, ca rezultat al aglomerării sterice în jurul atomului de azot.

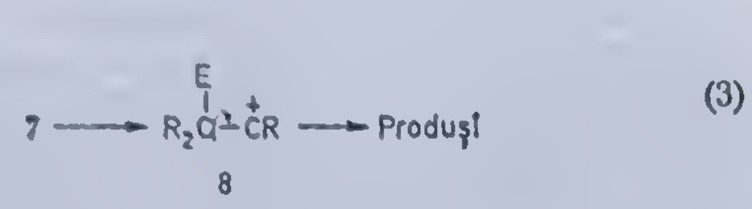
3. *Reacții de adiție.* În adițiile electrofile stereospecifice, decurgînd după mecanismul:



(2)

7

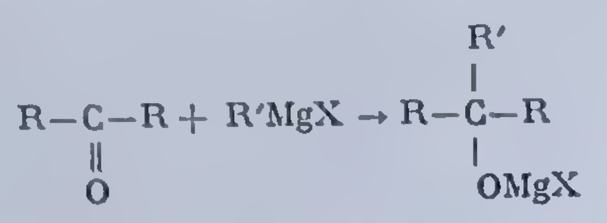
configurația alchenei inițiale se păstrează în intermediarul cu punte 7. Din această cauză adițiile la alchenele disubstituite *cis* cu grupe voluminoase vor decurge mai puțin stereospecific decît adițiile la izomerii *trans* corespunzători, ele avînd tendința să treacă în carbocationul 8, în care grupele voluminoase se pot depărta prin rotire în jurul axei centrale :



(3)

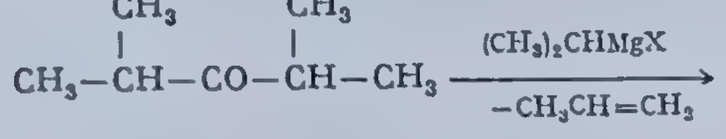
8

Din același motiv, adițiile care decurg prin cationi deschiși 8 pot manifesta accelerări sterice. Izomerii *cis* în astfel de procese reacționează puțin mai rapid decît izomerii *trans* corespunzători. Și adițiile nucleofile sînt influențate de e. *sterice*. Un exemplu îl constituie reacția compușilor magnezieni cu compuși carbonilici :

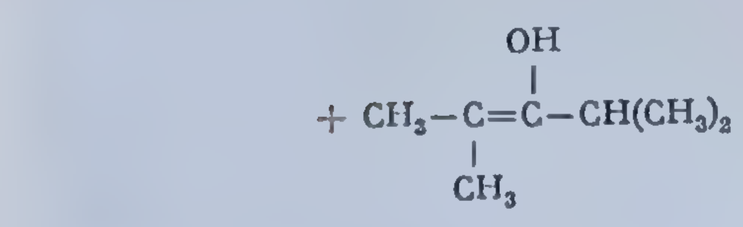


(4)

Adiția normală (4) nu este observată dacă grupele R și R′ sînt voluminoase. În cazul acesta compusul Grignard poate fie să reducă compusul carbonilic fie să-l enolizeze :



(5)



(6)

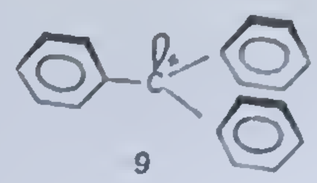
În reacția diizopropil cetonei cu clorura de izopropil magneziu, procesul (5) are loc în proporție de 70%, procesul (6) reprezintă 30% iar adiția (4) este total absentă.

4. *Alte tipuri de reacții.* În reacțiile radicalice la care e. polare ale substituenților sînt mult mai puțin importante decît în reacțiile ionice, e. *sterice* joacă rolul precumpănitor în determinarea reactivității și chiar a stereochimiei procesului. Acestea sînt la fel de importante în procesele pericielice. Astfel, în sinteza Diels-Alder, una din regulile privind stereochimia reacției este că filodiena se apropie întotdeauna din partea steric cea mai accesibilă. E. sterice sînt singurile care explică specificitatea proceselor biochimice, acțiunea substanțelor biologic active (medicamente, antidăunători etc.).

E. sterice secundare

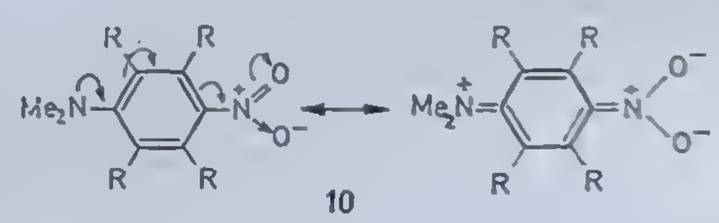
Grupele voluminoase împiedicînd transmiterea e. electronice influențează stabilitatea moleculară, proprietățile fizice (de regulă proprietăți spectrale), iar dacă e. se pot transmite în absența grupelor voluminoase la centrul de reacție și proprietățile chimice. Se vor da numai cîteva exemple.

1. *Afectarea stabilității.* Un centru carbocationic din moleculă este stabilizat de grupe donoare de electroni, în special prin e. + *E*. Dacă aceste grupe sînt voluminoase, sistemul nu poate deveni plan, conjugarea nu poate avea loc și sistemul devine mai puțin stabil decît ar fi de așteptat din structura sa. Un exemplu cunoscut îl constituie cationul trifenilmetil 9. Grupele fenil fiind voluminoase, sistemul nu poate adopta o planaritate a inelelor cu planul legăturilor centrului cationic. Acestea vor fi rotite față de planul respectiv, iar stabilitatea observată va fi mai mică decît o prevăd calculele teoretice :



9

2. *Modificarea proprietăților fizice.* În compusul 10, cele două grupe cu e. electronic contrar situate în para se conjugă perfect, dacă R=H, ceea ce determină un moment de dipol mare (6,87 D), absorbție de energie radiantă în vizibil etc. Dacă R=Me, sistemul nu mai poate fi perfect plan, momentul electric scade (4,98 D), absorbția se deplasează la lungimi de undă mai mici :



10

3. *Reactivitatea chimică.* E. electronice de conjugare dacă activează prin conjugare un centru de reacție, e. poate fi anihilat de grupe care să nu mai permită conjugarea grupei cu e. *E* cu centru de reacție. Astfel în substituția nucleofilă aromatică a nitrohalogenobenzenilor, centrul de reacție este activat de e. $-E$ al grupei nitro. Substituenți în *orto* față de această grupă pot anula e. produs de aceasta.

E. *TRANS* este rezultatul influenței reciproce ce are loc între liganzii localizați în poziții *trans* în sfera interioară de coordinare a combinațiilor complexe, mai ales a celor cu structură plan-pătrată. El se datorește în primul rînd slăbirii sau întăririi legăturii dintre atomul central și ligandul opus, facilitînd substituția, în sensul că ea este ușurată în poziția corespunzătoare legăturii slăbite. Prin aceasta, un ligand manifestă un e. labilizant mai mare asupra altui ligand situat în *trans* față de el decît dacă s-ar afla în poziție *cis*. Așezînd liganzii în ordinea scăderii influenței în *trans* se obține următoarea serie :

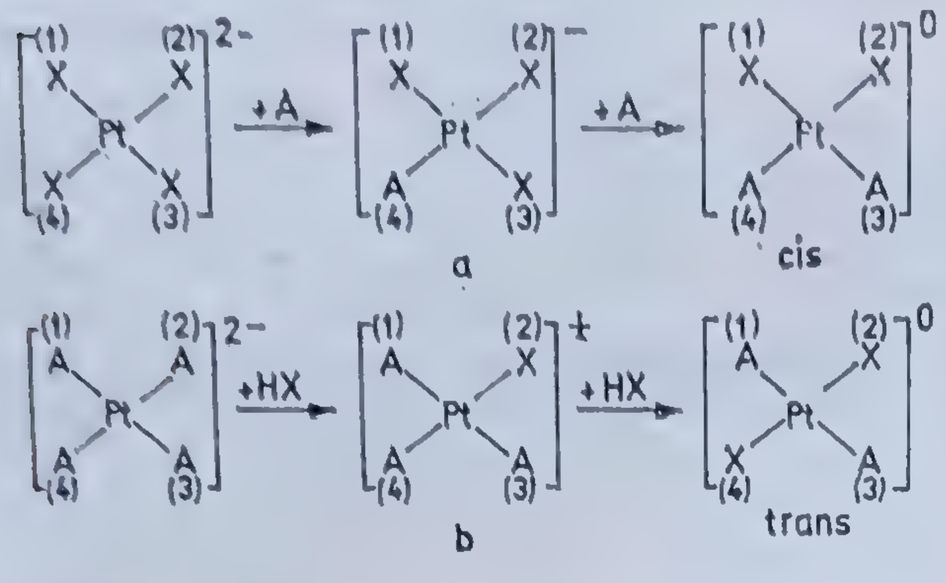
$$CN^-,\ CO,\ C_2H_4,\ NO > SC(NH_2)_2 > R_3P,\ R_2S > ONO^-,\ I^-,$$

$$SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3,\ py > RNH_2 > OH^- > H_2O.$$

E. *trans* joacă un rol important în prevederea și dirijarea reacțiilor de substituție a liganzilor și implicit în conducerea rațională a sintezelor unui mare număr de compuși coordinativi cu configurație dată, a căror obținere ar fi fost mai greu de realizat în alte condiții. De exemplu :

— Prin acțiunea amoniacului sau a aminelor organice asupra tetranicidocomplecșilor de platină (II) se obțin întotdeauna modificațiile α-$[PtX_2A_2]$ (*regula lui Peyrone*). În acest caz, mai întîi se substituie un ion de halogen rezultînd $[PtX_3A]^-$ (fig. a) după care se substituie un al doilea ion de halogen

din pozițiile 1 sau 3, mai labili decît ionul din poziția *trans*, rezultînd izomerul *cis*;



— Prin acțiunea acizilor halogenați asupra tetraaminelor de platină (II) se obțin specii β-$[PtX_2A_2]$ (*regula lui Jörgensen*). În acest caz, în prima etapă se substituie o singură moleculă de amină cu un ion de halogen rezultînd $[PtXA_3]^+$, următoarea substituire avînd loc în poziția 4 (fig. b), unde amina este labilizată prin e. *trans* de către ionul de halogen din poziția 2, rezultînd izomerul *trans*. După cum influența în *trans* a grupelor care pătrund în complex este mai mare sau mai mică decît a celor coordinate, se va obține izomerul *cis* sau *trans*. Cu toate că influența în *trans* este proprie complecșilor cu structură plan-pătrată, ea se aplică și în cazul complecșilor octaedrici ai unor metale tranziționale cum sînt cei de cobalt (III), iridiu (III), rodiu (III), platină (IV) etc., aceste influențe fiind în general mai puțin cunoscute. Dintre compușii coordinativi octaedrici sînt susceptibili e. *trans* cei a căror liganzi nu formează legături π (NH_3, H_2O), nu sînt acceptori π (NO_2^-, SO_3^{2-}) sau nu sînt donori π. Spre deosebire de complecșii cu structură plan-pătrată, cei octaedrici posedînd liganzi capabili a forma legături π-donoare nu dau e. *trans* ci e. *cis*. Pe baza studierii complecșilor *trans* [MHX(difosfină)$_2$], unde M = Ru, Os iar X = Cl, Br, I, H, SCN, CN, NO_2, ordinea e. *trans* s-a dovedit a fi analoagă cu a complecșilor de platină (II), cu excepția poziției halogenurilor în serie:

$$I^- > Br^- > Cl^- > SCN^- > NO_2^- > CN^- > H^-$$

În cazul complecșilor de tipul $[RuX(NO)(NH_3)_4]^{n+}$ ordinea e. *trans* este dată de seria:

$$I^- > Br^- > NH_3 > OH^- > CN^-$$

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1084.

E. *TUNEL* reprezintă traversarea barierei de potențial dintre două stări energetice, la o înălțime inferioară vîrfului ei.

Pătrunderea sau ieșirea unor particule încărcate în sau din regiunea nucleului, ieșirea electronilor dintr-un metal la temperaturi joase, transferul de electron la interfața soluție-electrod sau între o specie chimică reducătoare și una oxidantă, inversarea unor configurații, trecerea între diferiți izomeri de rotație etc., pot avea loc fără ca particulele α, protonii, electronii, respectiv moleculele să posede o energie ce să depășească bariera energetică ce separă cele două stări dinainte de transfer sau transformare (starea inițială) și după aceasta (starea finală).

În conformitate cu concepțiile mecanicii clasice, acest tip de procese sînt imposibile, deoarece sînt legate de tranziții ce corespund unor energii cinetice negative (unor viteze imaginare). Mecanica cuantică, asociind particulelor în mișcare o undă, admite astfel de procese, atribuindu-le o probabilitate diferită de zero. Conform reprezentărilor ondulatorii, particulele α, de pildă, sînt reflectate de către nucleu, însă o mică parte din ele pot avea șansa de-a pătrunde în el, traversînd bariera energetică. Înălțimea barierei în jurul nucleului $^{27}_{13}Al$ este de 0,8 MeV. Totuși reacția nucleară:

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{1}_{1}H$$

se poate produce cu particule α avînd energii inferioare: 4; 4,40; 4,86; 5,25; 5,75 și 6,61 MeV. O serie de procese chimice oxido-reducătoare, de exemplu schimbarea stării de oxidare, se produc prin transfer de electron și se desfășoară pe baza e. *tunel*. Interacțiile dintre atomi în starea de gaz cu schimbarea stării de oxidare, sau a unor compuși saturați din punct de vedere coordinativ în soluție au la bază transferul de electron prin e. *tunel*. Transformarea poate fi schematizată astfel:

starea inițială — starea finală

$$(A^+ \ldots B)\ (mediu) \xrightarrow{k} (A \ldots B^+)\ (mediu)$$

unde A^+ este specia acceptoare de electron iar B^- specia donoare, semnul indicînd doar valența (ionică) mai mare. Cele două stări diferă prin configurația lor electronică. Dacă ne referim la electronul ce se transferă, se pot scrie două funcții de undă pentru acesta, fiind la un nucleu al speciei B, Φ_i sau la un nucleu al speciei A, Φ_f. Acestor funcții proprii le corespund energiile proprii:

$$E_p^f = \int \Phi_i H \Phi_i^* d\tau \text{ și } E_S = \int \Phi_i H \Phi_f^* d\tau \qquad (1)$$

Hamiltonianul depinde de coordonatele tuturor nucleelor și electronilor din sistem, iar integrarea se face de-a lungul întregului spațiu. Se pot defini și energiile totale, U_i și U_f, ce cuprind energia electronului, a ionului și a moleculelor de solvent, în funcție de configurația nucleelor. În plan aceste energii pot fi reprezentate ca în fig. 4, în abscisă fiind o coordonată de reacție generalizată q. Transferul de electroni se poate produce în două moduri: fie prin modificări ale configurației (creșterea nivelelor de vibrație) pînă la punctul de intersecție U, care este un mecanism termic, fie prin

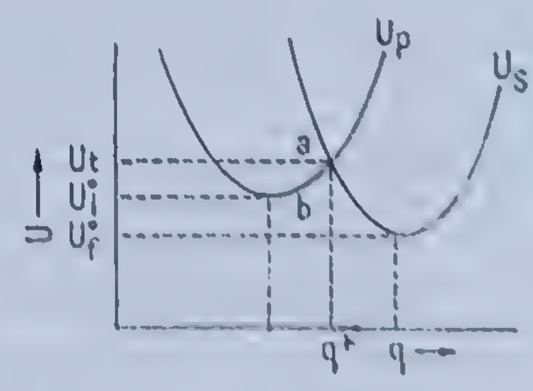


Fig. 4. Ilustrarea efectului tunel.

e. *tunel* reprezentat prin linii orizontale. Energia potențială totală U rămîne constantă în timpul tranziției, dar energia electronică E și cea cinetică, datorită mișcării nucleelor, nu. Tranziția prin e. *tunel* implică modificarea simultană în configurația nucleară și implicit o schimbare a funcției de undă electronice. Probabilitatea transferului, care dă mărimea

constantei de viteză de ordinul lutii, depinde de înălțimea U a barierei energetice, de lățimea acesteia d și de energia cinetică a electronului W, după relația lui Gamow:

$$k = \exp\left\{\left(-\frac{8\pi d}{3h}\right) \cdot [2m(U - W)]^{1/2}\right\} \qquad (2)$$

Modificarea energiei electronice și a funcției de undă asociate acestuia poate fi reprezentată și prin cîmpul de potențial în care se mișcă electronul, avînd formă de pînie în jurul nucleului speciei donoare sau acceptoare de electron.

În starea de tranziție energiile nivelelor electronice donor și acceptor au aceeași valoare și probabilitatea de a găsi electronul în nivelul acceptor este diferită de zero. Electronul poate ajunge la specia acceptoare A, fără să fi dobîndit o energie ce corespunde punctului de maxim M. Grație proprietăților ondulatorii, electronul traversează, prin e. *tunel* și interfața electrodică. Probabilitatea de traversare P_t prin e. *tunel* interfața metal-vid este:

$$P_t = |\psi^2| = \exp(-2p_2'x/h), \qquad (3)$$

unde p_2' este partea reală a cantității de mișcare a electronului ($p_2 = ip_2'$), întrucît $p_2^2 < 0$). Traversarea barierei energetice prin e. *tunel* nu se poate efectua decît dacă energia electronului la intrarea în tunel este egală sau superioară celei de la ieșire. Energia E_M la intrarea în tunel este egală cu travaliul de extracție Φ, măsurat de lucrul mecanic cheltuit cu aducerea electronului de la infinit în vid, pe nivelul Fermi al metalului. Spre deosebire de E_M, evaluarea energiei totale a electronului de partea soluției apoase, E_S, este mai complicată, ea se compune din entalpia de adsorbție a ionului redus (de exemplu atomul H), energia de interacțiune cu atomii de oxigen aparținînd moleculelor de apă învecinate, energia de ionizare și energia de hidratare. Evident, transferul prin e. *tunel* presupune nivele de energie vacante în acceptorul de electroni, pe care electronul să se „așeze" fără a contraveni principiului lui Pauli. Deoarece, de exemplu, în protonul hidratat toate nivelele energetice sînt ocupate și, pentru ca transferul prin e. *tunel* să devină posibil, legătura $H^+ - OH_2$ trebuie să se întindă în așa măsură, încît nivelul acceptor (H^+ izolat) să devină vacant. Transferul de sarcină depinde, deci, de mișcarea conjugată a protonului și a electronului, angajați în interacțiuni specifice cu molecule de apă, și respectiv, cu metalul electrodului.

Figura 5 reproduce variația exponențială a probabilității de tunelare P_t cu distanța, de la suprafața metalului.

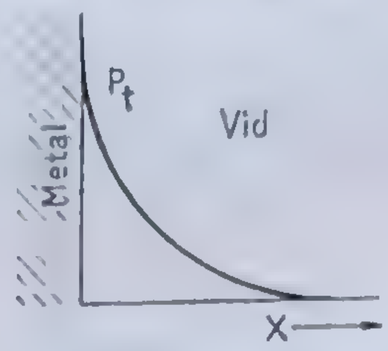


Fig. 5. Variația exponențială a probabilității de tunelare P_t, în funcție de distanța de la metal

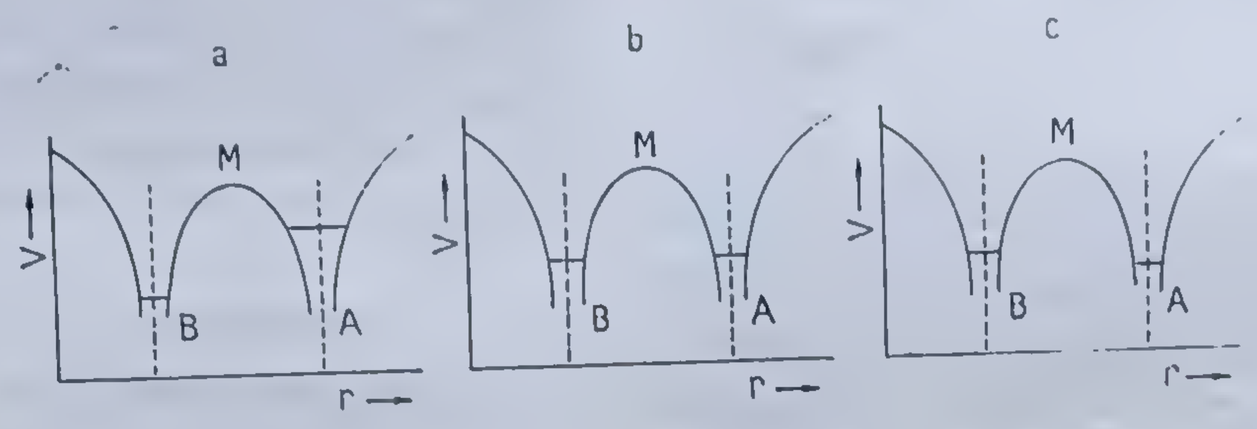


Fig. 6. Ilustrarea efectului tunel la reacția: $A^+ + B \rightarrow B^+ + A$ prin diagrama energiei potențiale a electronului transferat în cîmpul de potențial al nucleului:

a — starea inițială; b — starea de tranziție (complex activat); c — starea finală.

E. *TYNDALL* este difuzia luminii de către sistemele disperse ultramicroheterogene (coloidale). Este observat prima dată de Tyndall în 1869 sub forma unui con luminos numit „conul lui Tyndall" la soli (sisteme coloidale formate dintr-o substanță solidă dispersată într-un lichid). E. este pus în evidență la observarea pe o direcție diferită de cea incidentă a unui fascicol luminos ce străbate sistemul coloidal. Lumina difuzată de particulele coloidale este totdeauna polarizată în toate direcțiile, chiar dacă lumina incidentă este nepolarizată. Intensitatea luminii polarizate variază cu unghiul de observație, fiind maximă pentru unghiul de 90°. Considerînd difuziunea un fenomen de reflexie, Tyndall nu a putut să explice polarizarea continuă, pe toate direcțiile. Explicația completă a fenomenului a fost dată, pe baza fenomenelor de difracție, de Rayleigh care a explicat, în același mod, culoarea albastră a cerului. Difuziunea luminii de către molecule are loc, în principiu, la fel ca și pe particulele coloidale, dar intensitatea luminii difuzate de aceste sisteme omogene este mult mai slabă și nu se poate observa decît în spații foarte mari cum este atmosfera. Trecînd lumina printr-un amestec de vapori de acid clorhidric și nitrit de butil la presiune joasă (rarefiat), Tyndall a obținut același e. cu cerul albastru „artificial" ca și efectul cerului albastru natural. Difuzia se explică prin antrenarea particulelor coloidale sau a moleculelor în aceeași mișcare de vibrație cu a luminii incidente, acestea devenind semne luminoase. Lumina difuzată are aceeași lungime de undă cu lumina incidentă. Difuziunea mai intensă a radiațiilor cu lungimi mici de undă (albastru-violet) se datorește faptului că intensitatea luminii difuzate variază invers proporțional cu puterea a patra a lungimii de undă. După cum a stabilit Rayleigh, intensitatea luminii difuzate variază direct proporțional cu polarizabilitatea, cu unghiul de observație, și invers proporțional cu pătratul distanței de la observator la particulă (v. *Difuzia luminii*). Studiul difuziei luminii permite să se tragă concluzii asupra naturii, numărului, mărimii și formei particulelor care produce difuziunea. Una dintre consecințele importante ale

studiului difuziei luminii a fost descoperirea e. Raman sau difuziunea combinată a luminii, al sistemelor moleculare.

Bibl.: Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, Ed. J. Wiley, New York, London, 1981.

E. *WIEN* reprezintă influența cîmpurilor electrice intense asupra conductanței soluțiilor de electrolit. În cîmpuri de ordinul a 10^4—10^5 V/cm, ionii, care în mod normal se deplasează cu viteze de ordinul cîtorva cm/h, ating viteze de ordinul metrilor pe secundă. În aceste condiții ionul este smuls din norul ionic și astfel e. cîmpului de relaxare este suprimat. Onsager și Wilson au arătat că în asemenea cîmpuri conductanța echivalentă, Λ, trebuie să se apropie de Λ_0, iar Λ_+ și Λ_- de $\Lambda_{0,+}$ și, respectiv $\Lambda_{0,-}$. Confirmarea acestor prezicери a avut loc în experiențe efectuate cu curenți obținuți prin descărcarea unor condensatori sau, mai recent, curenți pulsatori (pentru a se evita e. Joule, perturbator, generat în soluție de electroliți de curenții intenși asociați cîmpurilor realizate). E. *Wien* se manifestă atît în soluțiile electroliților ionofori sau reali cît și în cele ale electroliților ionogeni sau potențiali (v. *Electroliți*). La aceștia din urmă este puternic influențată și constanta de disociere ionică K; în prezența cîmpului derivat din tensiunea la borne E_B, constanta crește la valoarea K_{E_B}, raportul dintre cele două constante fiind dat de relația:

$$K_{E_B}/K = 1 + b + b^2/2,$$

unde $b = 9{,}6\ E_B(DT)^2$, D — constanta dielectrică, iar T — temperatura absolută. Creșterea constantei de disociere ionică se explică prin scăderea șansei de împerechere a ionilor, grație vitezelor imprimate de cîmpurile intense aplicate. Mai mult, aceste cîmpuri intense acționează și în sensul descompunerii perechilor ionice. De exemplu, în asemenea cîmpuri electrice intense, fracția de asociere în soluții foarte diluate de $ZnSO_4$ scade de la 3,1% la numai 6‰.

EFICACITATE, FACTOR DE ~, coeficient de corecție utilizat în expresiile cinetice ale proceselor heterogene, ce include efectele gradienților de concentrație și temperatură interfazici și intrafazici asupra vitezei procesului. Desfășurarea proceselor heterogene presupune, pe lîngă etapa de transformare chimică, etape de transfer de masă interfazic și transport de masă intrafazic, fiecare din acestea avînd o anumită influență asupra vitezei globale a procesului. Pe măsură ce transformarea chimică are loc, cantitățile de reactanți din zona de reacție sînt diminuate, această tendință urmînd a fi compensată printr-un fenomen de transport de masă difuzional, precedat de transferul de masă al reactantului din faza de origine, în cea în care are loc reacția chimică. Viteza efectivă a transformării chimice depinde astfel de competiția relativă între reactivitatea chimică a mediului de reacție (potențialul de transformare) și capacitatea de transport a reactantului înspre locul de reacție. Conceptul de factor de eficacitate a fost dezvoltat și se utilizează cu precădere în domeniul proceselor catalitice gaz-solid (deși este aplicabil la toate categoriile de procese heterogene), motiv pentru care în continuare se vor face referiri în mod predominant la aceste procese. Lucrările de pionierat în acest domeniu au fost publicate de către Zeldovici (URSS), Damköhler (Germania), și Thiele (SUA) între anii 1931—1939. Aceștia au arătat că în cazul proceselor catalitice gaz-solid viteza efectivă a transformării chimice scade sub valoarea corespunzătoare reactivității intrinseci a mediului catalitic, cu un factor η, denumit *factor de eficacitate*.

Factor de eficacitate izoterm. În spațiul granulei de catalizator utilizată pentru promovarea transformării chimice a unor reactanți gazoși, se stabilizează profile de concentrație influențate în principal de proprietățile de transport ale fazei solide (exprimate prin coeficientul de difuziune efectiv) și reactivitatea chimică (viteza reacției chimice propriu-zise) pe suprafața internă a solidului. Pentru calculul profilului de concentrație în granulă se utilizează ecuația de bilanț masic, a cărei formă matematică este dependentă de geometria granulei. Granulele de catalizator întîlnite în mod uzual sînt asimilate în studiile teoretice, în trei geometrii: placă plană, sferă și respectiv cilindru.

Granulă placă plană. Considerînd cazul cel mai simplu, al unei reacții ireversibile de ordinul întîi, într-o granulă placă plană cu una din dimensiuni mult mai mică decît celelalte

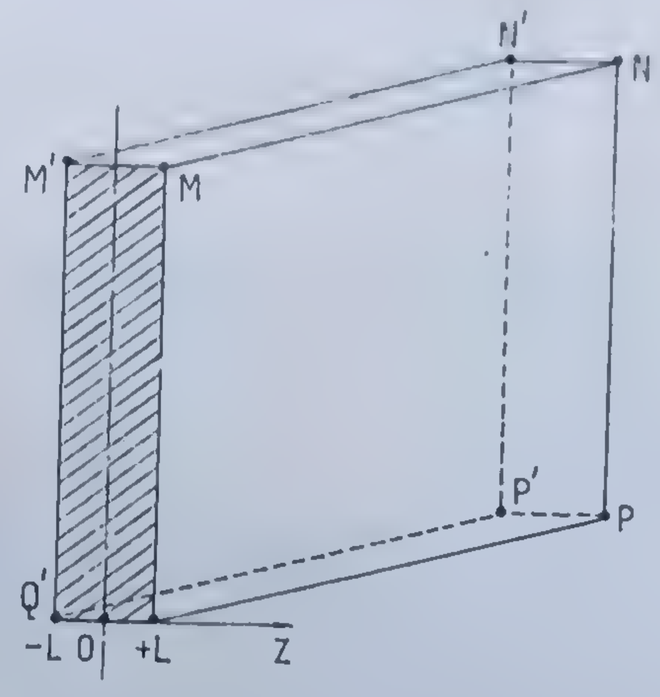


Fig. 1. Granulă cu geometrie de tip placă plană.

două (fig. 1), bilanțul în regim staționar al reactantului A în interiorul acesteia este reprezentat prin ecuația:

$$D_{ef}\,\frac{d^2C_A}{dz^2} - v_{RA} = 0;\ v_{RA} = k_r C_A \qquad (1)$$

(dedusă în ipoteza că difuziunea internă are loc practic numai după direcțiile perpendiculare pe fețele mari $MNPQ$ și $M'N'P'Q'$), în care: v_{RA} este viteza de transformare a lui A, raportată la volumul granulei (kmoli A/m³ granulă · s); C_A — concentrația reactantului A în porii granulei; D_{ef} — coeficient de difuziune efectiv, ce exprimă în mod global transportul reactantului dinspre suprafața exterioară spre centrul granulei, prin toate tipurile de difuziune. Acestei ecuații se pot atașa condițiile la limită:

$$z = L \quad C_A = C_{AS} \qquad \text{(concentrația la suprafața exterioară)} \qquad (2)$$

$$z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \qquad \text{(profil simetric)}$$

Soluția ecuației (1), pentru granula izotermă, este de forma:

$$\frac{C_A(z)}{C_{AS}} = \frac{\cosh\left(\varphi\,\frac{z}{L}\right)}{\cosh\varphi} \qquad (3)$$

în care:

$\varphi = L\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}}$ — modulul Thiele (grup adimensional).

Reprezentînd grafic soluția (3), se obțin curbele din fig. 2. După cum este de așteptat, la valori mici ale lui φ ($k_v \ll D_{ef}$, rezistență mică la difuziunea prin pori sau reacție chimică foarte lentă) se stabilizează concentrații mari ale reactantului (reacția are loc cu viteză uniformă) în întreaga granulă,

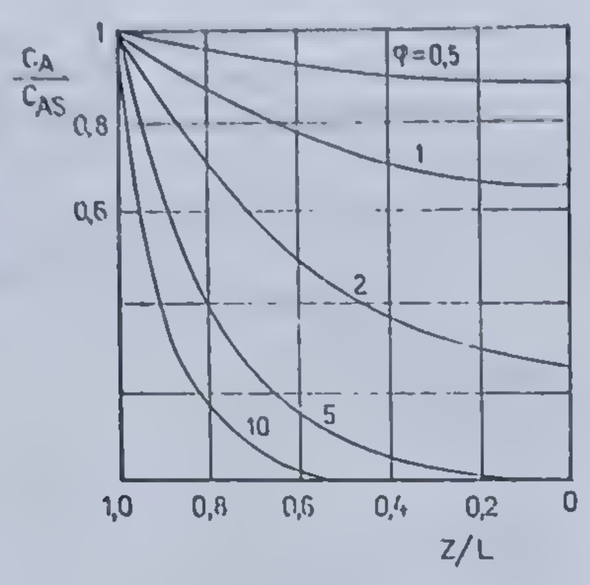


Fig. 2. Diagrama de topire cu compus definit.

și invers, la valori mari ale lui φ (reacție chimică foarte rapidă sau rezistență mare la difuziunea internă), concentrația reactantului scade brusc spre centrul granulei, reacția având loc practic într-o zonă redusă, situată în imediata vecinătate a suprafeței exterioare a acesteia. Se poate afirma astfel că, în situațiile în care modulul Thiele ia valori mici, se realizează o bună utilizare a întregului volum al granulei de catalizator, și invers, la valori mari, o utilizare redusă. Pentru a exprima în mod cantitativ acest efect, s-a definit *factorul de eficacitate* intern:

$$\eta = \frac{\bar{v}_{RA}}{v_{RA,S}} \tag{4}$$

unde $\bar{v}_{RA}$ este viteza efectivă (curentă) a procesului catalitic; $v_{RA,S} = k_t C_{AS}$ — viteza procesului, în condițiile ipotetice în care concentrația reactantului ar fi constantă în interiorul granulei, egală cu cea de la suprafața exterioară C_{AS}. Din definiție rezultă că, pentru granula izotermă, întotdeauna $\eta \leqslant 1$. Viteza efectivă a procesului, $\bar{v}_{RA}$, poate fi exprimată funcție de fluxul la suprafața exterioară:

$$\bar{v}_{RA} = \frac{S_{ext}}{V_g} D_{ef} \left.\frac{dC_A}{dz}\right|_{z=L} = \frac{1}{L^2} D_{ef} \varphi C_{AS} \operatorname{tgh} \varphi \tag{5}$$

unde S_{ext} este aria suprafeței exterioare a granulei, prin care are loc difuziunea reactantului ($MNPQ + M'N'P'Q'$), iar V_g — volumul granulei. Înlocuind în (4), se obține:

$$\eta = \frac{\operatorname{tgh} \varphi}{\varphi} \tag{6}$$

O altă definiție a *factorului de eficacitate*, echivalentă cu cea prezentată, se obține exprimînd viteza efectivă a procesului, prin relația de mediere:

$$\bar{v}_{RA} = \frac{1}{V_g} \int_0^{V_g} v_{RA}(C_A)\, dV \tag{7}$$

în care concentrația C_A este dependentă de volumul granulei. Conform relației (3), în care $V(z) = 2Sz$ (S = aria $MNPQ$):

$$v_{RA}(C_A) = k_v C_A = \frac{k_v C_{AS}}{\cosh \varphi} \cosh\left(\frac{\varphi}{L}\frac{V}{2S}\right) \tag{8}$$

Înlocuind (8) în (7) și (4), se obține relația (6). Din definiția *factorului de eficacitate* intern, (4), rezultă relația de calcul a vitezei efective a procesului catalitic, funcție de concentrația la suprafața exterioară a granulei:

$$\bar{v}_{RA} = \eta\, v_{RA,S} = \eta\, v_{RA}(C_{AS}) \tag{9}$$

Granulă sferică. Pentru o granulă cu geometrie sferică, expusă simetric accesului reactantului gazos A, ecuația de bilanț în regim staționar, este de forma:

$$D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC_A}{dr}\right) - v_{RA} = 0 \tag{10}$$

cu condițiile la limită:

$$r = 0 \quad C_A \text{ finit și } \frac{dC_A}{dr} = 0$$

$$r = R \quad C_A = C_{AS} \tag{11}$$

Soluționînd ecuația (10) pentru condiții izoterme și reacția ireversibilă de ordinul unu, se obține:

$$\frac{C_A(r)}{C_{AS}} = \frac{R}{r} \frac{\operatorname{sinh}\left(\varphi \frac{r}{R}\right)}{\operatorname{sinh} \varphi}\ ;\ \varphi = R\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}} \tag{12}$$

Înlocuind în relațiile (4) și (7), se obține pentru granula sferică:

$$\eta = \frac{3}{\varphi}\left(\frac{1}{\operatorname{tgh} \varphi} - \frac{1}{\varphi}\right) \tag{13}$$

Granula cilindrică de catalizator, expusă simetric în fluidul ce conține reactantul A, este caracterizată de ecuația de bilanț masic (în regim staționar):

$$\frac{D_{ef}}{r} \frac{d}{dr}\left(r \frac{dC_A}{dr}\right) - v_{RA} = 0 \tag{14}$$

cu condițiile la limită de tipul (11). Soluția izotermă pentru reacția de ordinul unu este în acest caz de forma:

$$\frac{C_A(r)}{C_{AS}} = \frac{I_0\left(\varphi \frac{r}{R}\right)}{I_0(\varphi)}\ ;\ \varphi = R\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}} \tag{15}$$

în care:

$$I_0(x) = 1 + \frac{x^2}{4} + \frac{x^4}{4^2(2!)^2} + \ldots + \frac{x^{2n}}{2^{2n}(n!)^2} + \ldots \tag{16}$$

reprezintă funcţia Bessel de ordinul zero. Urmînd procedura prezentată anterior, se obţine expresia *factorului de eficacitate* intern pentru geometrii cilindrică:

$$\eta = \frac{2\, I_1(\varphi)}{\varphi I_0(\varphi)} \tag{17}$$

unde:

$$I_1(x) = \frac{x}{2} + \frac{x^3}{2^3 \cdot 2!} + \ldots + \frac{x^{2n-1}}{2^{2n-1} n!(n-1)!} + \ldots \tag{18}$$

reprezintă funcţia Bessel de ordinul unu. În fig. 3 sînt reprezentate grafic dependenţele $\eta_i(\varphi)$, exprimate prin relaţiile (6), (13) şi (17) în coordonate logaritmice. Cele trei curbe au aceeaşi formă şi sînt convergente spre valoarea 1 pentru valori foarte mici ale modulului Thiele ($\eta \to 1$ cînd $\varphi \to 0$). La valori mari ale lui φ, cele 3 curbe au porţiuni comune cu

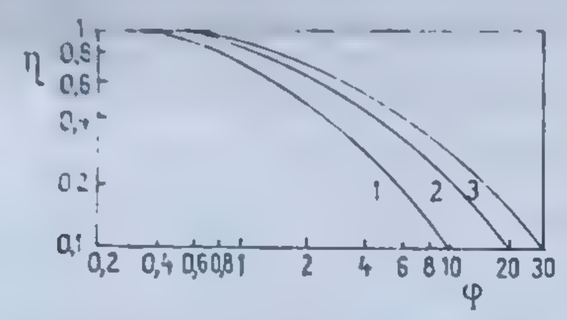


Fig. 3. Dependenţa factorului de eficacitate de modulul Thiele la granule cu geometrie placă plană (1), cilindru (2) şi sferă (3).

dreptele de ecuaţii (coordonate logaritmice) $\eta = \frac{1}{\varphi}$ (pentru placa plană), $\eta = \frac{2}{\varphi}$ (cilindru) şi, respectiv, $\eta = \frac{3}{\varphi}$ (sferă).

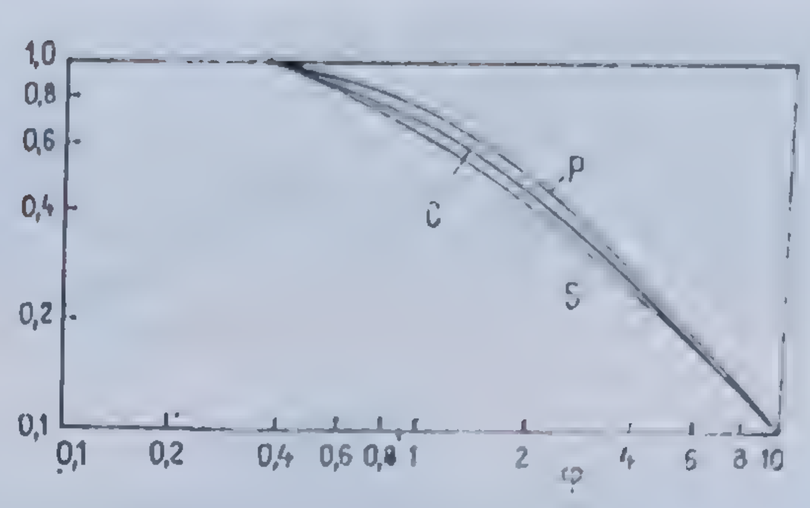


Fig. 4. Dependenţa factorului de eficacitate de modulul Thiele generalizat.

ale granulelor, în domeniul intermediar de valori ale modulului Thiele ($\varphi \cong 1$), pot fi mai mari în cazul reacţiilor de ordin diferit de unu (în particular pentru cele cu ordin apropiat de zero sau la expresii cinetice de tip Langmuir—Hinshelwood). Rezultatele menţionate sînt sistematizate în tabelul 1.

Factor de eficacitate generalizat. Relaţiile de calcul al factorului de eficacitate prezentate sînt valabile numai pentru reacţii de ordinul unu. Pentru procesele catalitice care nu se încadrează în această categorie, au fost dezvoltate relaţii de calcul cu caracter mai general. Se consideră în acest scop ecuaţia generală de bilanţ în granule de geometrie placă plană:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}\right) = v_{RA} \tag{20}$$

care prin amplificare cu $\left(D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}\right)$ se poate aduce la forma

Tabelul 1

Geometria granulei	$l = \frac{V_g}{S_{ext}}$	φ	η
placă plană 2L	$\frac{\text{grosimea}}{2}$ (L)	$L\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}}$	$\frac{\tanh\varphi}{\varphi}$
cilindru 2R	$\frac{R}{2}$	$\frac{R}{2}\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}}$	$\frac{1}{\varphi}\frac{I_1(2\varphi)}{I_0(2\varphi)}$
sferă R	$\frac{R}{3}$	$\frac{R}{3}\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}}$	$\frac{1}{\varphi}\left(\frac{1}{\mathrm{tgh}\,3\varphi} - \frac{1}{3\varphi}\right)$

Definind modulul Thiele generalizat:

$$\varphi = l\sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}}\ ;\quad l = \frac{V_g}{S_{ext}} \tag{10}$$

unde S_{ext} este aria suprafeţei exterioare prin care are loc transferul de masă dinspre faza gazoasă, dependenţele $\eta(\varphi)$ exprimate prin relaţiile (6), (13) şi (17) se reprezintă grafic (fig. 4) prin 3 curbe suprapuse, cu o eroare de 10—15% pe întregul domeniu de valori ale lui φ (de acelaşi ordin de mărime cu eroarea de estimare a lui D_{ef} prin metodele actuale). De menţionat însă, că diferenţele pentru diferitele geometrii

integrală:

$$\int_0^z \left(D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}\right)\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}\right)\right]\mathrm{d}z = \int_0^z \left(D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}\right) v_{RA}\mathrm{d}z \tag{21}$$

Integrînd cu condiţia la limită: $z = 0,\ \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z} = 0,\ C_A = C_{A,s}$ se obţine:

$$D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z} = \left[2\int_{C_{A,s}}^{C_{A(z)}} D_{ef} v_{RA}\mathrm{d}C_A\right]^{1/2} \tag{22}$$

După o nouă integrare a ecuației (22), rezultă:

$$L = \int_0^L \mathrm{d}z = \int_{C_{A,m}}^{C_{AS}} \frac{D_{ef}\mathrm{d}C_A}{\left[2\int_{C_{Am}}^{C_A} D_{ef} v_{RA}\mathrm{d}C_A\right]^{1/2}} \qquad (23)$$

Ecuația (23) permite calculul valorii concentrației în centrul granulei (C_{Am}), pentru o expresie de viteză $v_{RA}(C_A)$ cunoscută și valori date ale parametrilor L, C_{AS} și D_{ef}. Pentru granula de formă placă plană, relațiile de definiție a *factorului de eficacitate* (4) și (7) devin:

$$\eta = \frac{1}{v_{RA}(C_{AS})}\frac{1}{L}\int_0^L v_{RA}\mathrm{d}z \qquad (24)$$

Din ecuația (20), se obține:

$$\int_0^L v_{RA}\mathrm{d}z = \int_0^L \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}\right]\mathrm{d}z = D_{ef}\frac{\mathrm{d}C_A(L)}{\mathrm{d}z} \qquad (25)$$

Înlocuind în (24), rezultă:

$$\eta = \frac{D_{ef}}{L}\frac{1}{v_{RA}(C_{AS})}\frac{\mathrm{d}C_A(L)}{\mathrm{d}z} \qquad (26)$$

sau, ținînd seama de relația (22):

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{L\, v_{RA}(C_{AS})}\left[\int_{C_{Am}}^{C_{AS}} D_{ef} v_{RA}\mathrm{d}C_A\right]^{1/2} \qquad (27)$$

Expresia (27) permite calculul *factorului de eficacitate* al granulei de tip placă plană pentru orice formă a expresiei de viteză. Concentrația în centrul granulei, C_{Am}, se obține din ecuația (23). Avînd în vedere evoluția asimptotică a curbei $\eta_i(\varphi)$ la valori mari ale modulului φ (la care în centrul granulei concentrația C_{Am} are valoarea practic nulă la reacțiile ireversibile sau egală cu cea de echilibru, $C_{A,ec}$, pentru cele reversibile) înspre linia de ecuație $\eta = \frac{1}{\varphi}$, s-a definit modulul Thiele generalizat:

$$\varphi = \frac{V_g}{S_{ext}}\frac{v_{RA}(C_{AB})}{\sqrt{2}}\left[\int_{C_{A,ec}}^{C_{AB}} D_{ef} v_{RA}\mathrm{d}C_A\right]^{-1/2} \qquad (28)$$

Aceasta conduce la dependențe $\eta_i(\varphi)$, care se înscriu, cu puține excepții, aproximativ pe aceeași curbă, pentru orice geometrie a granulei și orice expresie cinetică $v_{RA}(C_A)$. Pentru o reacție ireversibilă de ordinul n, expresia modulului generalizat (28) devine:

$$\varphi = \frac{V_g}{S_{ext}}\sqrt{\frac{n+1}{2}\frac{k_V C_{AS}^{n-1}}{D_{ef}}} \qquad n > -1 \qquad (29)$$

iar pentru o reacție reversibilă de ordinul unu

$$\varphi = \frac{V_g}{S_{ext}}\sqrt{\frac{k_V}{D_{ef}}\frac{K+1}{K}} \qquad (30)$$

unde k_V este constanta de viteză a reacției directe; K — constanta de echilibru a reacției. Relația (29) poate fi utilizată pentru a ilustra dependența între parametrii cinetici reali și cei aparenți (rezultați din observații experimentale) în domeniile în care difuziunea internă influențează în mod determinant viteza procesului (domenii pe care $\eta \simeq \frac{1}{\varphi}$). Interpretînd datele experimentale prin expresia aparentă de viteză:

$$\bar{v}_{RA} = k'_V C_A^{n'} \qquad (31)$$

și comparînd cu expresia corectă a acesteia:

$$\bar{v}_{RA} = \eta k_V C_{AS}^n = \frac{1}{\varphi}k_V C_{AS}^n = \frac{S_{ext}}{V_g}\frac{\sqrt{2k_V D_{ef}}}{\sqrt{n+1}}C_{AS}^{(n+1)/2} \qquad (32)$$

rezultă că ordinul observat, n', este dependent de ordinul de reacție real, n, prin relația: $n' = \frac{n+1}{2}$ (cele două ordine fiind identice numai la reacția de ordinul unu). De asemenea, constanta aparentă de viteză, k'_V, este exprimabilă prin relația:

$$k'_V = k'_0\, e^{-\frac{E'}{RT}} = \frac{S_{ext}}{V_g}\sqrt{\frac{2}{n+1}k_V D_{ef}} \simeq$$

$$\simeq \frac{S_{ext}}{V_g}\sqrt{\frac{2}{n+1}D_{ef}k_0}\, e^{-\frac{E}{2RT}} \qquad (33)$$

astfel că energia de activare aparentă, E', este egală cu jumătate din energia de activare reală, E.

Criterii pentru evaluarea influenței difuziunii interne. Expresia de viteză a procesului catalitic, (9), poate fi utilizată în calculele de proiectare, pentru care k_V este obținut din studii cinetice premergătoare.

Cînd se pune însă problema determinării constantelor cinetice din date experimentale, procedeul nu mai este aplicabil, întrucît valoarea constantei de viteză constituie chiar unul din obiectivele cercetării. În astfel de situații, sînt necesare criterii de evaluare a influenței pe care o are difuziunea internă asupra vitezei globale a procesului catalitic. Există două astfel de criterii, mai frecvent utilizate. Primul dintre acestea presupune efectuarea unor experiențe cu două clase de dimensiuni de catalizatori (restul caracteristicilor fiind identice). Notînd cu indicii 1 și 2 mărimile specifice celor două clase de catalizatori se pot scrie relațiile:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{l_1}{l_2} \qquad (34)$$

și de asemenea :

$$\frac{\bar{v}_{RA,1}}{\bar{v}_{RA,2}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{35}$$

Raportul vitezelor observate fiind egal cu cel al *factorului de eficacitate* situațiile extreme vor putea fi sesizate din valoarea acestui raport. Astfel, în situațiile în care etapa determinantă de viteză este reacția chimică (difuziunea prin pori decurgînd cu viteze foarte mari comparativ cu reacția chimică) $\eta_1 \cong 1$, $\eta_2 \cong 1$ și $\frac{\eta_1}{\eta_2} \cong 1$ deci vitezele observate sînt egale: $\bar{v}_{RA,1} \cong \bar{v}_{RA,2}$. La cealaltă extremă, în regiunea de control difuzional, $\eta \cong \frac{1}{\varphi}$ și raportul vitezelor devine :

$$\frac{\bar{v}_{RA,1}}{\bar{v}_{RA,2}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cong \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{l_2}{l_1} \tag{36}$$

În acest din urmă caz, raportul valorilor experimentale ale vitezelor procesului este invers proporțional cu cel al dimensiunilor granulelor de catalizator. Al doilea criteriu utilizat în evaluarea importanței difuziunii interne (criteriul Weisz-Prater) pornește de la expresia (9) particularizată la reacțiile ireversibile de ordinul unu :

$$\bar{v}_{RA} = \eta k_V C_{AS} \tag{37}$$

în care, din definiția modulului Thiele :

$$k_V = \frac{\varphi^2}{l^2} D_{ef}, \quad \text{deci} \tag{38}$$

$$\bar{v}_{RA} = \eta \frac{\varphi^2}{l^2} D_{ef} C_{AS} \tag{39}$$

Grupînd mărimile măsurabile experimental care apar în relația (39), rezultă un nou grup adimensional (modulul Weisz) :

$$\Phi = \eta\varphi^2 = \frac{\bar{v}_{RA}\, l^2}{D_{ef}\, C_{AS}} \tag{40}$$

din ale cărui valori se pot de asemenea pune în evidență cele două cazuri limită în cinetica procesului. În situația în care reacția chimică este etapa determinantă de viteză, modulul Φ are valori mici, $\Phi \ll 1$, întrucît acestor situații le corespund valori $\varphi \ll 1$ și $\eta \cong 1$. În cazul în care etapa determinantă este difuziunea prin pori, $\Phi \gg 1$, deoarece $\eta \cong \frac{1}{\varphi}$ și $\eta\varphi^2 \cong \varphi \gg 1$. În general se apreciază că difuziunea prin pori influențează în mod determinant cinetica globală a procesului, dacă $\Phi > 7$ sau $\varphi > 4$ și nu o influențează în mod semnificativ, dacă $\Phi < 0{,}15$ sau $\varphi < 0{,}4$. O cale de diminuare a influenței difuziunii interne asupra vitezei globale a procesului o constituie reducerea dimensiunii granulei de catalizator pînă la nivelul la care $\varphi < 0{,}4$. (Aceasta prezintă însă dezavantajul creșterii căderii de presiune a fazei gazoase în strat, astfel încît practic apare necesitatea unui compromis între cele două tendințe.)

Combinarea efectelor difuziunii interne și externe. Factor de eficacitate global izoterm. Pe lîngă rezistența opusă de structura poroasă a granulei de catalizator, o anumită rezistență la transferul de masă apare și în faza gazoasă exterioară. Transportul reactanților din faza gazoasă înspre faza solidă se realizează sub forma difuziunii moleculare prin filmul staționar de gaz exterior granulei (fig. 5). Pentru calculul

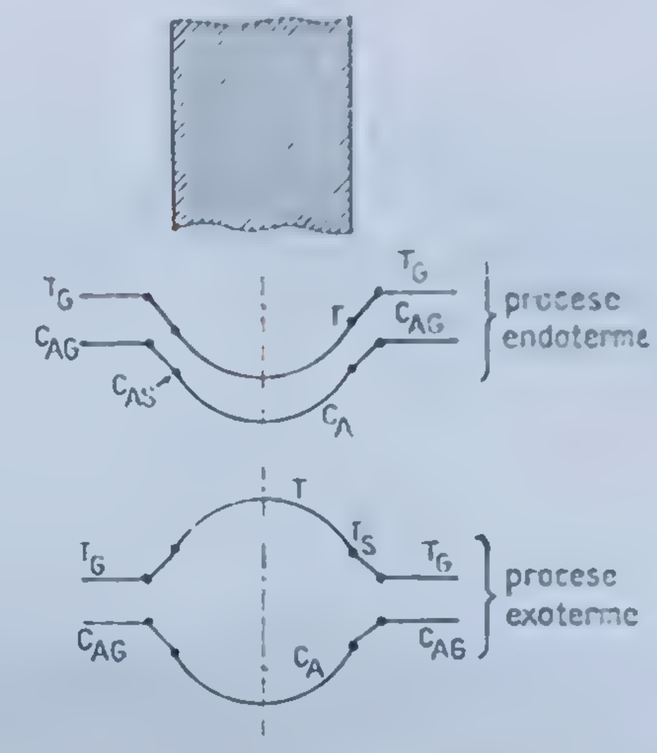


Fig. 5. Profile de concentrație și temperatură în granula de catalizator.

coeficienților de transfer de masă prin filmul extern de gaz există corelații de date rezultate din studii experimentale, sub forma de ecuații criteriale sau diagrame generalizate. Foarte frecvent este utilizată expresia factorului Chilton Colburn pentru difuziune :

$$J_D = \frac{Sh}{Re_{,p} Sc^{1/3}} = \frac{k_G \rho}{\dot{D}_m} Sc^{2/3} \tag{41}$$

$$Re_{,p} = \frac{d_p \dot{D}_m}{\eta_f}\ ;\ Sc = \frac{\eta_f}{\rho D_A}\ ;\ Sh = \frac{k_G d_p}{D_A}$$

în care : d_p este diametrul granulei de catalizator ; D_m — debitul masic specific (fluxul masic) în secțiunea transversală liberă a reactorului ; D_A — coeficientul de difuziune al reactantului în faza gazoasă ; η_f — viscozitatea dinamică medie a fazei gazoase ; ρ — densitatea fazei gazoase ; k_G — coeficientul parțial de transfer de masă. Pentru granulele în strat fluidizat, se poate utiliza relația

$$J_D = 1{,}77 \left[\frac{d_p \dot{D}_m}{\eta_f (1 - \varepsilon)} \right]^{-0{,}44} \tag{42a}$$

pe domeniul :

$$30 < \frac{Re_{,p}}{1 - \varepsilon} < 5000$$

unde ε — fracția de goluri a stratului fluidizat. Pentru straturi fixe de catalizator au fost propuse relațiile:

$$J_D = \frac{0{,}725}{\mathrm{Re}_{e,p}^{0{,}41} - 0{,}15} \tag{42b}$$

sau

$$J_D = \frac{1{,}15}{\sqrt{\mathrm{Re}_{e,p}}\,\varepsilon} \tag{42c}$$

Utilizarea expresiei de viteză (9) presupune calculul prealabil al concentrației reactantului la suprafața granulei, C_{AS}. O expresie mai convenabilă, în practică, poate fi formulată funcție de concentrația reactantului în faza gazoasă, prin definirea unui *factor de eficacitate* global (extern-intern):

$$\eta_G = \frac{\bar{v}_{RA}}{v_{RA,G}} = \frac{\bar{v}_{RA}}{v_{RA}(C_{AG})} \tag{43}$$

sau

$$\bar{v}_{RA} = \eta_G v_{RA}(C_{AG}) \tag{44}$$

Pentru a obține o relație de calcul a acestuia, se pleacă de la exprimarea vitezei efective a procesului funcție de fluxul masic la suprafața exterioară a granulei:

$$\bar{v}_{RA} = \frac{S_{ext}}{V_g} D_{ef} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{ext} \tag{45}$$

în care $x = z$ sau r, iar gradientul de concentrație corespunzător geometriei granulei se calculează utilizînd una din relațiile (3), (12) sau (15). În expresia gradientului $(dC_A/dx)_{ext}$ intervine concentrația la suprafața exterioară, C_{AS}, care se obține din condiția de continuitate a fluxului de reactant:

$$k_G(C_{AG} - C_{AS}) = D_{ef} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{ext} \tag{46}$$

Pentru o geometrie placă plană și reacție ireversibilă de ordinul unu, se obține în acest mod relația:

$$\eta_G = \frac{\mathrm{tgh}\,\varphi}{\varphi \left[1 + \dfrac{\varphi\,\mathrm{tgh}\,\varphi}{B_{t,m}} \right]} \tag{47}$$

în care: $B_{t,m} = \dfrac{k_G L}{D_{ef}}$ reprezintă criteriul Biot pentru transferul de masă. Expresia (47) poate fi transcrisă în forma echivalentă:

$$\frac{1}{\eta_G} = \frac{1}{\eta} + \frac{\varphi^2}{B_{t,m}} \tag{48}$$

La valori mari ale criteriului $B_{t,m}(k_G L \gg D_{ef})$ *factorul de eficacitate* global, η_G, este aproximativ egal cu *factorul de eficacitate* internă, η.
Pentru valorile parametrilor de transfer de masă corespunzătoare condițiilor practice uzuale, s-a demonstrat că difuziunea externă are o acțiune limitativă asupra vitezei globale a procesului catalitic, doar în situațiile în care se manifestă și caracterul limitativ al difuziunii interne. Deducerea relațiilor de calcul al *factorului de eficacitate* global pentru cinetici de ordin diferit de unu presupune calcule mai complicate, posibile în general numai prin metode numerice. Una din generalizări, valabilă pentru diferențe relativ mici între concentrația din zona convectivă a gazului C_{AG}, și cea de la suprafața exterioară C_{AS}, a condus la relația:

$$\frac{1}{\eta_G} \cong \eta_G + \frac{\varphi_G^2}{B_{t,m}} \tag{49}$$

în care φ_G reprezintă modulul generalizat, definit prin relația (28), adaptată la condițiile din faza gazoasă:

$$\varphi_G = \frac{V_g}{S_{ext}} \frac{v_{RA}(C_{AG})}{\sqrt{2D_{ef}}} \left[\int_0^{C_{AG}} v_{RA}(C_A)\,dC_A \right]^{-1/2} \tag{50}$$

Pentru reacțiile ireversibile de ordinul n, s-a dedus relația de calcul

$$\frac{1}{\eta_G} = \frac{1}{\eta} \left[1 + \frac{2}{n+1} \frac{\eta \varphi^2}{B_{t,m}} \right]^n \tag{51}$$

în care:

$$\varphi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k_V}{D_{ef}} C_{AS}^{n-1}}$$

$\eta = \eta(\varphi)$ — din relațiile uzuale prezentate anterior.
Efectul gradienților de temperatură interni. Factor de eficacitate intern neizoterm. Efectul termic al transformărilor chimice care au loc în granula de catalizator generează profile de temperatură neuniforme în volumul acesteia, care influențează asupra vitezei reacției de suprafață și (într-o măsură mai redusă) asupra difuziunii interne (fig. 5). Pentru calculul evoluției temperaturii în interiorul granulei de catalizator sînt necesare ecuațiile de bilanț masic și termic, care se integrează simultan. Pentru granula de formă placă plană se utilizează astfel sistemul de ecuații diferențiale:

$$D_{ef} \frac{d^2 C_A}{dz^2} = v_{RA}(C_A, T) \tag{52a}$$

$$-\lambda_{ef} \frac{d^2 T}{dz^2} = (-\Delta H_{RA}) v_{RA}(C_A, T) \tag{52b}$$

unde $(-\Delta H_{RA})$ este efectul termic al reacției chimice. În deducerea ecuației de bilanț termic transferul termic în interiorul granulei s-a exprimat printr-o conductivitate termică efectivă, λ_{ef}. Soluționarea ecuațiilor (52) cu condițiile la limită (2) completate cu cele pentru bilanțul termic, de formă asemănătoare:

$$z = 0 \quad \frac{dT}{dz} = 0 \qquad z = L, \quad T = T_S \tag{53}$$

posibilă numai prin metode numerice, permite obținerea dependențelor $T = T_{(z)}$, $C_A = C_{A(z)}$ în granula de cataliza-

lor. Pentru definirea *factorului de eficacitate* se utilizează tot relaţia (4), cu menţiunea că, în acest caz, $r_{RA,S}$ reprezintă viteza procesului evaluată la concentraţia şi temperatura corespunzătoare suprafeţei exterioare a granulei. Urmînd procedura uzuală de calcul al *factorului de eficacitate* internă în condiţii neizoterme se obţine dependenţa exprimată grafic în fig. 6, în care apar parametrii adimensionali:

$$\beta = \frac{(-\Delta H_{RA}) D_{et} C_{AS}}{\lambda_{et} T_S}; \quad \gamma = \frac{E}{RT_S}; \quad \varphi_S = L\sqrt{\frac{k_V(T_S)}{D_{et}}} \qquad (54)$$

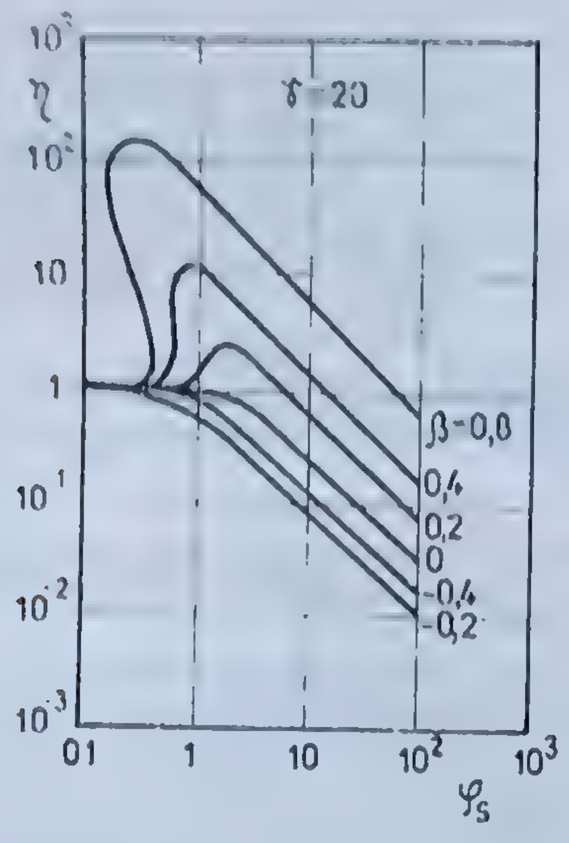


Fig. 6. Dependenţa factorului de eficacitate intern neizoterm de parametrii de lucru, pentru reacţia ireversibilă de ordinul unu.

Pentru reacţiile exoterme, apar două aspecte particulare importante de subliniat. Primul îl constituie posibilitatea apariţiei unor domenii cu valori supraunitare ale *factorului de eficacitate*. Acestea se explică prin efectul de promovare a vitezei reacţiei de suprafaţă, pe care-l are creşterea temperaturii în interiorul granulei (efect ce compensează şi depăşeşte efectul de scădere a vitezei de reacţie, pe care-l are scăderea concentraţiei). Al doilea aspect particular îl constituie apariţia unor stări staţionare multiple la valori mari ale parametrului β, comportare care se explică prin dependenţa puternic neliniară de temperatură a căldurii generată în reacţia chimică, ce conduce la soluţii multiple ale ecuaţiilor de bilanţ masic şi termic în granulă. Studiile experimentale şi teoretice au arătat că, dintre cele trei puncte posibile, de desfăşurare a procesului catalitic, nu pot fi atinse practic decît cele superior şi inferior, punctul central corespunzînd unei stări staţionare nestabile. De asemenea, este de subliniat existenţa pentru reacţiile exoterme, a unor regiuni de sensitivitate parametrică foarte pronunţată (în zona porţiunii verticale a curbei modificări mici ale lui φ_S pot provoca salturi mari ale valorii lui η). Ecuaţiile de bilanţ (52) pot fi utilizate de asemenea pentru a obţine dependenţa temperatură-concentraţie într-un punct oarecare din interiorul granulei de catalizator. Pentru valori constante ale parametrilor λ_{et}, D_{et} şi $(-\Delta H_{RA})$, se obţine astfel:

$$\frac{\Delta T}{T_S} = \frac{T - T_S}{T_S} = \beta \frac{C_{AS} - C_A}{C_{AS}} \qquad (55)$$

sau în notaţiile adimensionale $\theta = \frac{T}{T_S}$, $C = \frac{C_A}{C_{AS}}$

$$\theta - 1 = \beta(1 - C) \qquad (55a)$$

Relaţia (55 a) poate fi folosită pentru a elimina temperatura din ecuaţia de bilanţ masic (52 a), obţinîndu-se ecuaţia într-o singură variabilă dependentă:

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \varphi_S^2 C \exp\left[\frac{\beta\gamma(1 - C)}{1 + \beta(1 - C)}\right] = 0 \qquad (56)$$

Pentru procesele caracterizate prin valori $\beta < 0{,}1$, $1 + \beta(1 - C) \cong 1$, astfel încît ecuaţia (56) rămîne dependentă doar de doi parametri: φ_S şi $\beta\gamma$. Din ecuaţia astfel simplificată, se obţine pentru *factorul de eficacitate* intern neizoterm expresia aproximativă:

$$\eta = \frac{1}{\varphi_S} \exp \frac{\beta\gamma}{5} \qquad (57)$$

Diferenţa maximă posibilă de temperatură se obţine făcînd $C_A = 0$ în relaţia (55):

$$\frac{(\Delta T)_{max}}{T_S} = \beta \qquad (58)$$

Valoarea parametrului β furnizează astfel informaţii referitoare la importanţa influenţei gradientului intern de temperatură asupra vitezei procesului catalitic. În tabelul 2 sînt prezentate valori ale parametrilor β, γ şi φ_S pentru cîteva

Tabelul 2

Procesul catalitic	β	γ	φ
Sinteza clorurii de vinil din HCl şi C_2H_2	0,25	6,5	0,27
Oxidarea etenei la etilenoxid	0,13	13,4	0,08
Hidrogenarea benzenului	0,12	14–16	0,05–1,9
Oxidarea H_2	0,1	6,75–7,52	0,8–2
Oxidarea SO_2	0,012	14,8	0,9
Oxidarea CH_3OH la CH_2O	0,0109	16	1,1
Sinteza NH_3	0,000061	29,4	1,2

procese catalitice de importanţă industrială. Comparînd cu diagrama din fig. 6, se constată că apariţia zonelor de multiplicitate şi instabilitate pe domeniile de lucru uzuale industrial este puţin probabilă. O altă observaţie este aceea că gradienţii de temperatură în granulă sînt mici pentru majoritatea proceselor catalitice industriale. Valori mai importante apar în cazul reacţiilor puternic exoterme de hidrogenare, anumite procese de oxidare a hidrocarburilor şi sinteza prin adiţie a clorurii de vinil. Spre exemplu, pentru procesul de hidrogenare a benzenului pe catalizator de nichel, depus pe

suport de kiselgur, granule cilindrice de lungime 5,75 cm și rază 0,66 cm $\left(\Delta H_{RA} = -200\frac{kJ}{mol}\right)$, s-a determinat (teoretic și experimental) un gradient de temperatură maxim, $\Delta T = T_{centru} - T_S \cong 35°C$, ce are o influență importantă asupra cineticii procesului. Pentru aceeași reacție și același catalizator (Ni), cu granule având aproximativ aceleași dimensiuni, însă depus pe un suport cu conductivitate termică de 10 ori mai mare (grafit — Al_2O_3) gradientul de temperatură intern este practic neglijabil.

Efectul gradientului de temperatură extern. Factor de eficacitate global neizoterm. Pe lîngă rezistența opusă la transferul de masă, în filmul de gaz exterior granulei apare și o anumită rezistență la transferul termic, a cărei mărime este dependentă de hidrodinamica fazei gazoase și proprietățile fizice ale acesteia. Apare astfel și un gradient de temperatură între faza gazoasă și suprafața solidului (gradient extern), care în anumite cazuri poate fi important. Exprimarea vitezei procesului heterogen în raport cu temperatura și concentrația din zona convectivă a fazei gazoase, presupune definirea unui *factor de eficacitate* global neizoterm, care include efectele gradienților de temperatură și concentrație, atît din interiorul cît și din exteriorul granulei de catalizator. În acest scop, sînt necesare soluțiile ecuațiilor de bilanț (52), cu condițiile la limită:

$$z=0 \quad \frac{dC_A}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

$$z=L \quad k_G (C_{AG} - C_{AS}) = D_{ef} \frac{dC_A}{dz}\bigg|_{z=L} \qquad (59)$$

$$\alpha(T_S - T_G) = -\lambda_{ef} \frac{dT}{dz}\bigg|_{z=L}$$

Utilizînd aceste soluții, se poate calcula *factorul de eficacitate* global neizoterm, definit prin relația:

$$\eta_G = \frac{\bar{v}_{RA}}{v_{RA}(C_{AG}, T_G)} \qquad (60)$$

Pe lîngă parametrii β, γ, φ și $B_{t,m}$ definiți anterior, în acest caz intervine și al doilea criteriu Biot, care include proprietățile de transfer termic ale sistemului heterogen:

$$B_{t,t} = \frac{\alpha L}{\lambda_{ef}} \qquad (61)$$

Pentru calculul coeficientului de transfer gaz-particulă, α, au fost propuse relații empirice sau diagrame generalizate, asemănătoare celor pentru calculul coeficientului de transfer de masă k_G, în care se utilizează factorul Chilton-Colburn pentru transferul termic:

$$J_H = \frac{Nu}{Re\, Pr^{1/3}} = \frac{\alpha}{\dot{D}_m C_p} Pr^{2/3} \qquad (62)$$

În majoritatea cazurilor, plecînd de la analogia transferului de masă și de căldură, factorii de transfer J_D și J_H se consideră egali, calculîndu-se din relațiile (42a) sau (42c).

Pentru reactoarele în strat fix, unii cercetători recomandă valoarea $J_D/J_H \cong 0,7$. Relația funcțională ce definește *factorul de eficacitate* global neizoterm este de forma:

$$\eta_G = f(\varphi_G, \gamma, \beta, B_{t,m}, B_{t,t}) \qquad (63)$$

Expresia matematică a acestei dependențe nu se poate deduce analitic, valorile *factorului de eficacitate* obținîndu-se pe cale numerică. În fig. 7 este prezentată dependența *factorului de eficacitate* global de modulul Thiele φ_G (evaluat la temperatura fazei gazoase), pentru valori extreme ale criteriilor Biot. Din examinarea diagramei se pot desprinde următoarele concluzii:

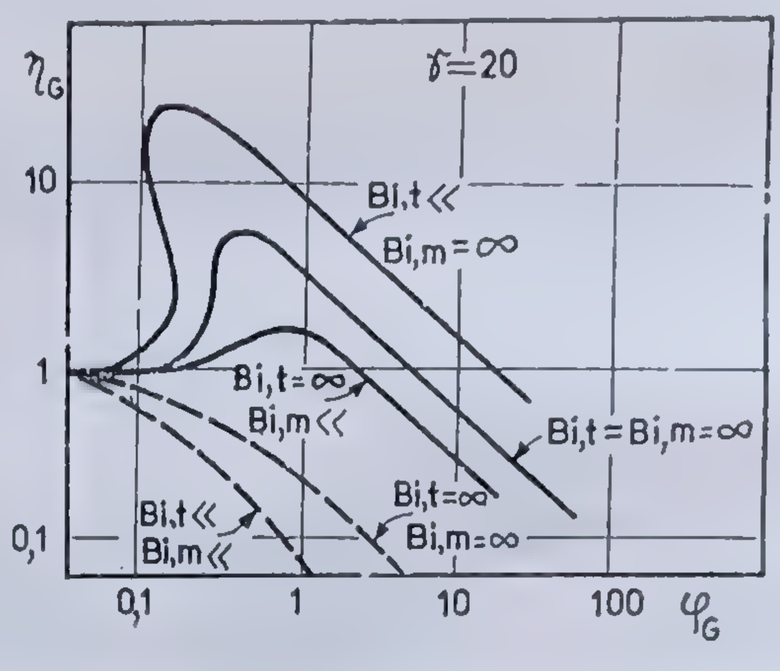


Fig. 7. Dependența factorului de eficacitate global neizoterm de parametrii de lucru.

— în cazul proceselor catalitice exoterme, creșterea rezistenței externe la transferul de căldură (valori mici ale criteriului $B_{t,m}$) duce la creșterea *factorului de eficacitate* iar creșterea rezistenței externe la transferul de masă (valori $B_{t,m}$ mici) duce la scăderea acestuia;

— în cazul proceselor catalitice endoterme, *factorul de eficacitate* scade odată cu creșterea rezistențelor externe la transferul de masă și căldură. Pentru a pune în evidență importanța gradienților de temperatură intern și extern, au fost formulate relații de calcul ce includ mărimile observabile ale procesului. Astfel, prin combinarea ecuațiilor de bilanț masic și termic (52) și integrînd o dată între centrul granulei și o poziție oarecare z din granulă, se obține ecuația

$$D_{ef} \frac{dC_A}{dz} + \frac{\lambda_{ef}}{(-\Delta H_{RA})} \frac{dT}{dz} = 0 \qquad (64)$$

(s-au presupus D_{ef}, λ_{ef}, ΔH_{RA} constante și s-a ținut seama că la $z = 0$, $\frac{dC_A}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$. Din relația (64) particularizată la $z = L$ și (59) se obține o expresie a gradientului de temperatură extern:

$$\Delta T_e = T_S - T_G = \frac{k_G(-\Delta H_{RA})}{\alpha} (C_{AG} - C_{AS}) \qquad (65)$$

Pe de altă parte, gradientul de temperatură intern este obținut din ecuația (65) în care se înlocuiește $C_A = C_{Am}$ (concentrația din centrul granulei):

$$\Delta T_i = T - T_S = \frac{D_{ef}(-\Delta H_{RA})}{\lambda_{ef}} (C_{AS} - C_{Am}) \qquad (66)$$

Din (65) și (66), se poate obține de asemenea gradientul total (între centrul granulei și zona convectivă a gazului), a cărei valoare maximă (corespunzătoare la $C_{Am} = 0$) are expresia:

$$\frac{\Delta T_t}{T_G} = \frac{(T - T_G)_{max}}{T_G} = \beta_G \frac{B_{t,m}}{B_{t,t}} \left(1 - \frac{C_{AS}}{C_{AG}}\right) + \beta_G \frac{C_{AS}}{C_{AG}} \qquad (67)$$

$$\beta_G \frac{(-\Delta H_{RA}) D_{ef} C_{AG}}{\lambda_{ef} T_G}$$

Pentru a exprima raportul $\frac{C_{AS}}{C_{AG}}$, funcție de mărimi observabile, se utilizează relația (45) din care pentru granula placă plană se obține:

$$1 - \frac{C_{AS}}{C_{AG}} = \frac{L\bar{v}_{RA}}{k_G C_{AG}} \qquad (68)$$

Expresia gradientului total (67) se poate formula, în final, funcție de grupuri adimensionale calculabile din date experimentale:

$$\frac{\Delta T_t}{T_G} = \beta_G \left[1 + \Phi_G \left(\frac{1}{B_{t,t}} - \frac{1}{B_{t,m}}\right)\right] \qquad (69)$$

$$\Phi_G = \frac{L^2 \bar{v}_{RA}}{D_{ef} C_{AG}}$$

În mod asemănător, se poate deduce expresia raportului gradienților de temperatură extern și global:

$$\frac{\Delta T_0}{\Delta T_t} = \frac{\Phi_G}{B_{t,t} + \Phi_G \left(1 - \frac{B_{t,t}}{B_{t,m}}\right)} \qquad (70)$$

Acest raport este reprezentat grafic în fig. 8, la diferite valori ale raportului $B_{t,m}/B_{t,t}$. Pentru condițiile de lucru uzuale proceselor catalitice gaz-solid industriale, rezistența principală la transferul termic este cea externă. La valori $\frac{B_{t,m}}{B_{t,t}} > 100$,

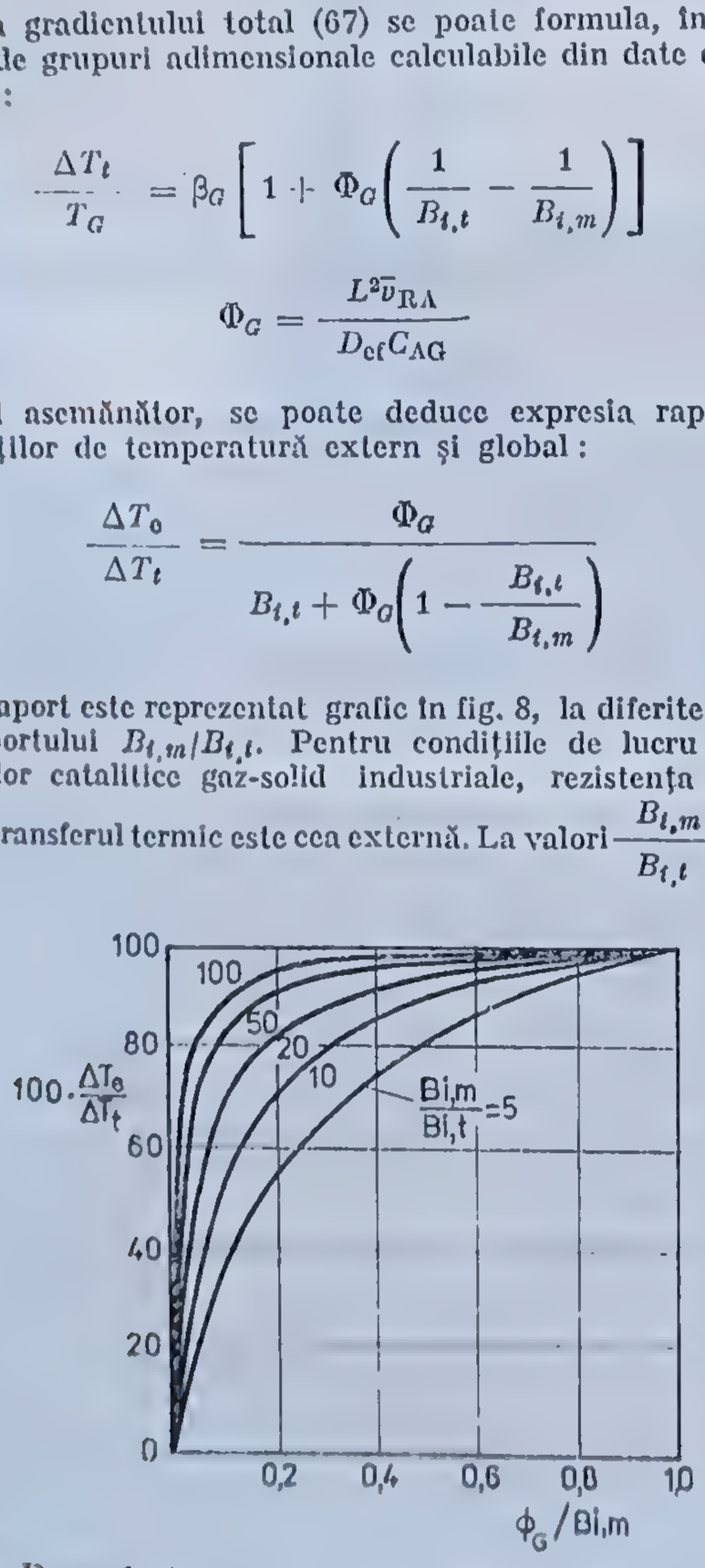


Fig. 8. Dependența raportului gradienților de temperatură extern și global de condițiile de lucru.

din diagramă rezultă $\frac{\Delta T_e}{\Delta T_t} \cong 1$, ceea ce semnifică gradienți interni neglijabili, deci particulă izotermă. Ponderea pe care o au rezistențele opuse de către etapele procesului catalitic gaz-solid, scade în ordinea:

$$\begin{pmatrix}\text{reacție chimică}\\ \text{pe suprafață}\\ \text{internă}\end{pmatrix} > \begin{pmatrix}\text{difuziune}\\ \text{internă}\end{pmatrix} > \begin{pmatrix}\text{transfer de}\\ \text{căldură}\\ \text{extern}\end{pmatrix} > \begin{pmatrix}\text{transfer de}\\ \text{masă}\\ \text{extern}\end{pmatrix} > \begin{pmatrix}\text{transfer de}\\ \text{căldură}\\ \text{intern}\end{pmatrix}.$$

Conceptul de *factor de eficacitate* este utilizat de asemenea în studiile cinetice ale proceselor heterogene gaz-solid necatalitic (Carberry, 1976). V. *Cataliză*.

Bibl.: Aris, R., *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969; Carberry J. J., *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw-Hill, N. Y., 1976; Froment G. F., Bischoff K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley, N. Y., 1979; Mihail R., Muntean O., *Reacloare chimice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983; Muntean O., Woinaroschy A., Bozga Gr., *Aplicații la calculul reactoarelor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1985.

EFLORESCENȚĂ, proprietate a unor săruri cristaline de a pierde o parte din apa de cristalizare pe care o conțin, la păstrarea într-o atmosferă uscată, transformîndu-se la suprafață în pulbere, datorită modificării rețelei cristaline. Printre substanțele care posedă e. se află: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etc. La o temperatură dată, fenomenul are loc atunci cînd presiunea de vapori a cristalohidratului este mai înaltă decît presiunea vaporilor de apă din aerul atmosferic. În mineralogie e. se referă la depunerile de minerale care apar periodic la suprafața minereurilor, rocilor, solurilor uscate sau în crăpături sub formă de cruste sau pojghițe, ori sub formă de depuneri pulverulente de mușchi sau puf. Ele iau naștere prin cristalizarea din apele de infiltrație a unor săruri ușor solubile într-un mediu arid, în special sulfați hidratați de calciu sau de sodiu, calcit, alaun, sare gemă etc. De aceea, dispar în anotimpurile ploioase ale anului și reapar în timp de secetă. Printre aceste formațiuni trebuie incluse și separațiunile *dendritice*, agregate minerale caracterizate prin forme arborescente, cum sînt: oxizii de mangan pe crăpăturile unor șisturi cristaline din Munții Highiș (Banat), cuprul nativ din mine de la Altîntepe (Dobrogea) sau aurul din filoanele de la Roșia Montană.

EINSTEIN, unitate de măsură pentru fluxul luminos absorbit în procese fotochimice, definită ca un număr de fotoni absorbiți egal cu numărul lui Avogadro. Nu este inclusă în sistemul internațional de unități de măsură.

EINSTEIN, ECUAȚIA LUI ~ v. **ECHIVALENȚA DINTRE MASĂ ȘI ENERGIE**

EINSTEINIU, Es, element chimic radioactiv artificial, metal din grupa actinoidelor, Z 99, A 252, structura stratului electronic exterior $5f^{11}6d^07s^2$, stări de oxidare 2+ și 3+. A fost descoperit de G. Seaborg și colab (1952) în produsele primei explozii termonucleare (Mike), efectuată de SUA în Oceanul Pacific și colectat de un avion ce zbura în cîmpul de acțiune al exploziei. Izotopul colectat pe hîrtie de filtru a fost identificat în laboratoarele din Los Alamos. A primit denumirea în cinstea marelui savant A. Einstein. Se cunosc 11 radioizotopi cu A 245—255, cel mai stabil fiind ^{252}Es

(401 d, α, CE). Printre izotopii mai importanți se numără: ^{245}Es (1,3 min, α, CE), ^{246}Es (7,3 min, α, CE), ^{247}Es (5 min, α, CE), ^{248}Es (25 min, CE), ^{249}Es (2h, CE), ^{250}Es (8 h, CE), ^{251}Es (1, 5d, CE), ^{253}Es (20,47 d, α, fs), ^{254}Es (39,3 h, α), ^{254}Es *(276 d, β^-), ^{255}Es (39,8 d, α, β^-). Radioizotopii ^{253}Es și ^{255}Es prezintă fisiune spontană.

Obținere. Prin iradierea cîtorva kg de ^{239}Pu cu un flux intens de neutroni, prin captură și dezintegrări β^-, succesive, rezultă ^{253}Es:

$$^{239}\mathrm{Pu}(n,\gamma)\ ^{240}\mathrm{Pu}(n,\gamma)\ \ldots$$

$$\ldots{}^{249}\mathrm{Bk}(n,\gamma)\ ^{250}\mathrm{Bk}\xrightarrow{\beta^-}{}^{250}\mathrm{Cf}(n,\gamma)\ \ldots\ ^{253}\mathrm{Cf}\xrightarrow{\beta^-}$$

Radioizotopii ^{246}Es și ^{247}Es rezultă prin bombardarea unor ținte de uraniu cu ioni grei de azot:

$$^{238}_{92}\mathrm{U}+{}^{14}_{7}\mathrm{N}\rightarrow{}^{246}_{99}\mathrm{Es}+6\,{}^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{92}\mathrm{U}+{}^{14}_{7}\mathrm{N}\rightarrow{}^{247}_{99}\mathrm{Es}+5\,{}^{1}_{0}n$$

A fost obținut numai în cantități submicro. Pentru separarea e. de plutoniu și produșii de fisiune, se dizolvă ținta iradiată în acid azotic și se precipită actinoidele cu fluorură în prezență de LaF_3 ca antrenor. Precipitatul obținut se dizolvă în HNO_3—H_3BO_3 iar din soluția obținută se precipită hidroxizii, care ulterior se solubilizează cu HCl 9,5 *M* + HNO_3 0,1*M*. Soluția obținută se trece pe rășină anionică Dowex 1, cînd plutoniul rămîne pe rășină. Din soluție, transplutonienele se separă de produșii de fisiune pe rășină-cationică Dowex 50 forma H. La eluare cu HCl 12 *M*, transcuridele trec înaintea produșilor de fisiune. Pentru separarea actinoidelor între ele, după fixare pe rășină Dowex 50, se elucază cu lactat sau α-hidroxiizobutinat de amoniu. Separări asemănătoare se pot obține și prin extracție cu solvenți organici cum sînt TBP și HDEHP. Separarea Es de Fm și Md se face cu succes prin cromatografia de extracție, utilizînd HDEHP depus pe cellite într-o coloană, iar eluția se realizează cu HNO_3 0,98 *M*.

Comportarea chimică. E. se comportă asemănător cu lantanoidele grele, în special cu holmiul. Starea de oxidare cea mai reprezentativă și cea mai stabilă în soluție apoasă este 3+. Nu se oxidează sub acțiunea persulfatului de amoniu. Raza ionică a Es^{3+} este 0,97 Å. Din soluții alcoolice de HCl 7*M* poate fi redus cu pulbere de magneziu la Es^{2+}. Are tendință de amalgamare asemănătoare cu a californiului, mai mare ca a Pu, Am și Cm. Din soluții apoase Es^{3+} este coprecipitat de către LaF_3 și $La(OH)_3$. Dintre compușii săi au fost studiați $EsCl_2$ cu structură hexagonală de tip UCl_3 și EsOCl cu structură de tip PbFCl. Cu acizii carboxilici formează specii complexe iar cu TTA un chelat. În general compușii săi în stare cristalină sau în soluții sînt greu de studiat din cauza emisiei de radiații.

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.

EJECTOR, utilaj pentru transportul fluidelor. Principiul de funcționare constă în transformarea energiei cinetice a unui fluid motor în energia de presiune necesară pentru antrenarea fluidului transportat (pompat). De regulă, este folosit termenul e. dacă utilajul servește evacuării fluidului dintr-o incintă, sau injector, dacă destinația acestuia este pomparea unui fluid înspre o incintă. Drept fluid motor, cel mai adesea sînt utilizate aburul, aerul comprimat sau apa sub presiune. Componentele principale ale unui e. sînt prezentate în fig. 1. Fluidul motor, trecînd prin duza de intrare, își transformă energia de presiune în energie cinetică, ajun-

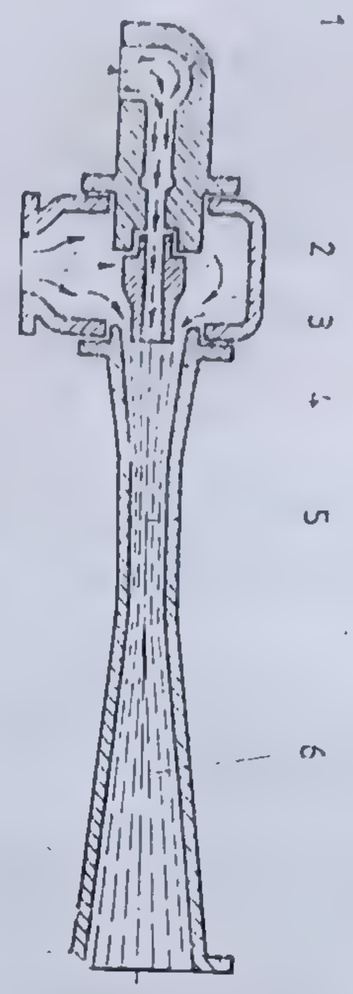


Fig. 1. Schița unui ejector:
1 — intrarea fluidului motor; 2 — duză; 3 — cameră de aspirație; 4 — cameră de amestec; 5 — gîtul ejectorului; 6 — difuzor.

gînd la viteze foarte mari (uneori peste 1000 m/s). Cu această viteză, ajunge în camera de amestec, unde are loc antrenarea fluidului de pompat. Amestecul celor două fluide parcurge în continuare spațiul cilindric al gîtului e. unde are loc omogenizarea energiilor cinetice, după care trece în difuzor unde prin micșorarea vitezei, ca urmare a lărgirii continue a secțiunii, energia cinetică se transformă treptat în energie de presiune. Astfel, la ieșirea din difuzor, presiunea amestecului este mai ridicată decît cea a fluidului transportat (la intrare), însă sensibil mai redusă față de cea a fluidului motor la intrarea în duze.

Caracteristici. E. prezintă următoarele avantaje, funcționale și constructive: (a) simplitatea construcției și, în consecință, posibilitatea utilizării unei varietăți mari de materiale constructive (oțel, grafit, sticlă, rășini sintetice etc.); (b) pot fi folosite la antrenarea vaporilor umezi, a vaporilor corozivi, a gazelor la temperaturi înalte, a suspensiilor etc.; (c) nu au componente în mișcare, întreținerea fiind astfel puțin pretențioasă, fiabilitatea ridicată, iar operarea simplă și stabilă; (d) cost redus al construcției și instalării, comparativ cu pompele mecanice. Ca dezavantaje, se menționează randamentele relativ mici (pînă la 30%) și amestecarea fluidului transportat cu fluidul motor.

Tipuri și performanțe. Instalații de pompare cu e. pot fi realizate în una sau mai multe trepte. La cele cu jet de abur sau aer (ca fluid motor) se atașază uneori condensatoare barometrice sau de suprafață. Rolul acestora este ca, prin condensarea vaporilor, să reducă încărcarea e. din aval, mărind în acest mod eficiența instalației. Condensatoarele finale (la ieșirea din instalație) servesc pentru a limita evacuarea vaporilor în atmosferă, în scopul recuperării acestora, sau al reducerii poluării. În fig. 2 este prezentată o instalație cu e. în trei trepte, cu condensatoare barometrice. E. sînt utilizate frecvent pentru realizarea de presiuni joase (vid) în instalațiile industriale. Performanțele realizabile sînt

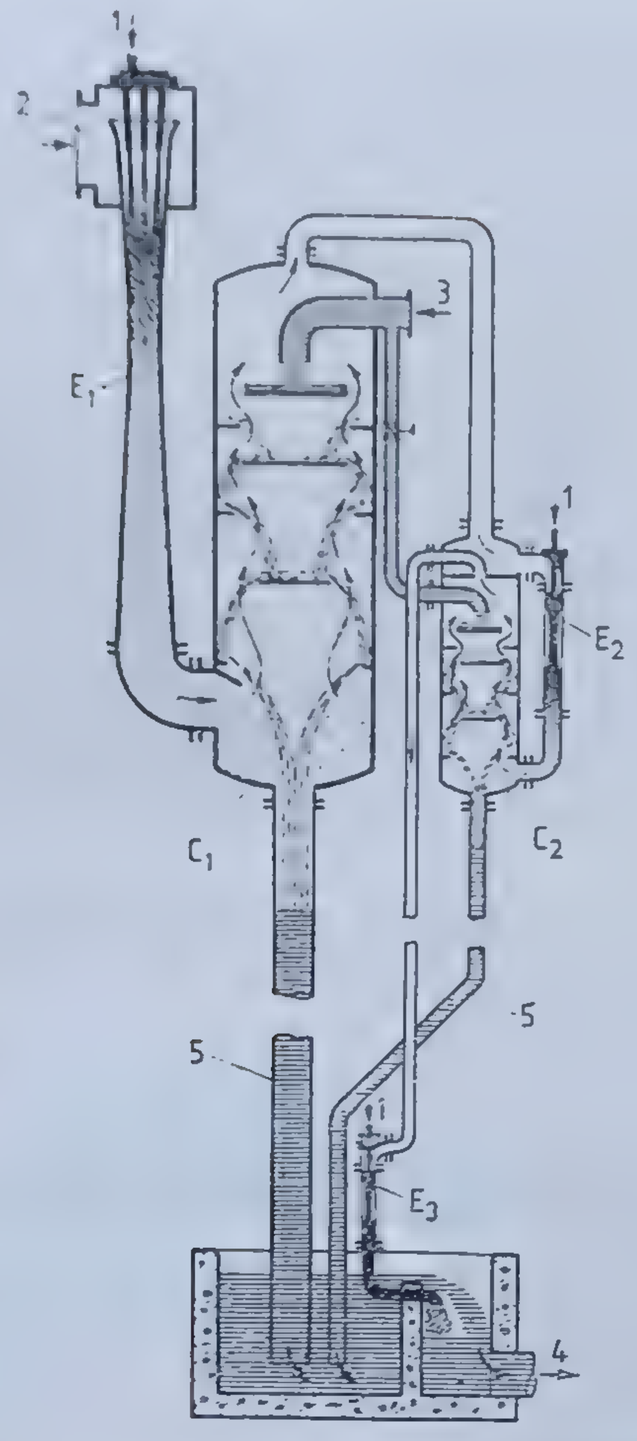


Fig. 2. Schița unei instalații cu ejectoare în trei trepte, cu condensatoare barometrice:
E_1, E_2, E_3 — ejectoare; C_1, C_2 — condensatoare; 1 — intrări abur (fluid motor); 2 — intrarea fluidului transportat (amestec aer-vapori); 3 — intrare apă de răcire; 4 — ieșire apă de răcire; 5 — coloane barometrice.

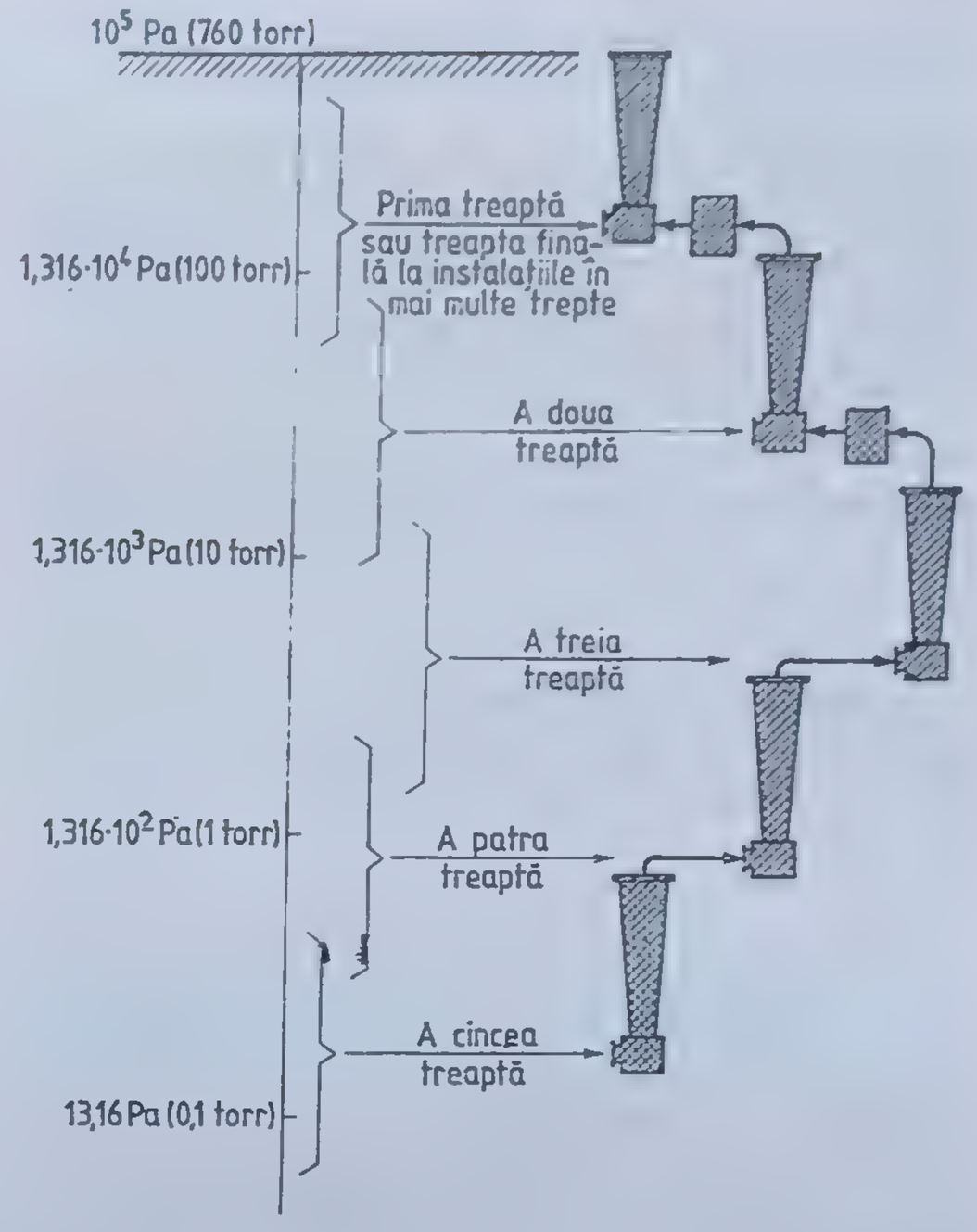


Fig. 3. Domenii de vid realizabile utilizînd instalații cu ejectoare cu abur, în mai multe trepte.

dependente de natura fluidului motor și de numărul de trepte. Utilizînd e. cu jet de abur, în una pînă la cinci trepte, se pot realiza presiuni cuprinse între 76 torr și 0,1 torr (10^4 Pa și 13 Pa). În fig. 3 sînt prezentate domeniile de vid, în funcție de numărul de trepte. Presiuni și mai joase, în domeniul cuprins între 10^{-1} și 10^{-2} torr (13 Pa și 0,13 Pa) se pot realiza utilizînd e. cu vapori de mercur. Principiul de funcționare al acestuia este prezentat în fig. 4. Vaporii de mercur rezultați din fierbător, urcă prin tubul central, de unde sînt distribuiți prin duze dispuse în mai multe trepte, antrenînd gazul de evacuat. În continuare, aceștia sînt condensați prin acțiunea mantalei de răcire și revin în fierbător, după ce parcurg zona de etanșare cu deversor, de la partea inferioară. E. cu mercur necesită o pompă de vid preliminar. Pentru realizarea unor presiuni cuprinse între 10 și 20 torr ($1{,}3 \cdot 10^3$ și $2{,}6 \cdot 10^3$ Pa) se pot folosi e. cu jet de apă (trompă de apă). Nivelul de vid realizabil cu aceste utilaje este limitat de valoarea presiunii de vapori a apei în condițiile de lucru. E. cu jet de lichid mai este utilizat pentru pomparea și amestecarea lichidelor, pomparea suspensiilor solid-lichid, sau, intercalate între cele cu jet de abur, pentru condensarea vaporilor. E. cu abur sînt folosite pentru transformarea aburului de joasă presiune în abur de presiune medie, utilizînd abur de înaltă presiune ca fluid motor (la reutilizarea aburului evacuat din turbine) sau pentru transformarea vaporilor supraîncălziți în vapori saturați sau umezi. Performanțele unui e. sînt dependente de ariile duzei și respectiv gîtului, presiunea fluidului transportat la intrare și a amestecului la ieșire, precum și de raportele maselor molare și respectiv căldurilor specifice ale celor două fluide. Pentru e. cu abur, în calculele aproximative, raportul între presiunea gazului transportat la intrare și cea a amestecului la ieșire se poate considera egal cu 1/5. Aburul utilizat ca fluid motor se recomandă a fi ușor supraîncălzit (cîteva grade), pentru a se

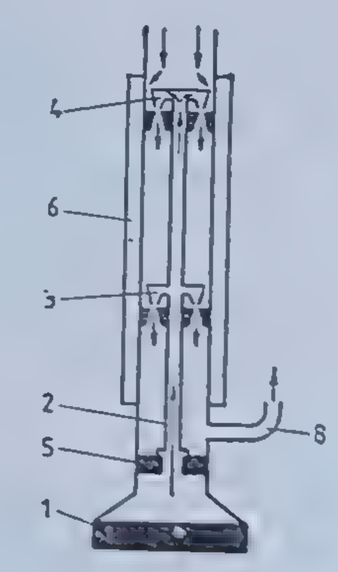
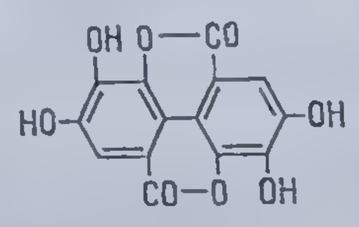


Fig. 4. Schița unui ejector cu vapori de mercur:
1 — fierbător; 2 — tub central; 3 — ejector (treapta I); 4 — ejector (treapta II); 5 — închidere cu mercur; 6 — manta de răcire; 7 — intrare fluid transportat; 8 — legătură la sursa de vid preliminar.

evita formarea picăturilor de lichid în duze. În calculele de proiectare tehnologică a e. se folosesc diagrame și relații de calcul, obținute teoretic și din experiența practică.

Bibl.: Ludwig, E. R., *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, vol. I, Gulf Publ. Company, Houston, 1977; Pogany, I., Banciu, M., *Tehnică experimentală în chimia organică*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1977; Jinescu, Gheorghița, *Procese hidrodinamice și utilaje specifice*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983; Bratu, E. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, Editura Tehnică, București, 1984.

ELAGIC, ACID ~, $C_{14}H_6O_8 \cdot 2H_2O$, masa mol. 302,20 (anh.), ace cu două molecule de piridină (din piridină), pulbere galbenă, p.t. 450—480°C cu descompunere, greu solubil în apă sau etanol, solubil în alcalii, dînd soluții galbene. Prin



distilare cu Zn dă fluoren. Apare liber sau combinat în gale și se formează prin hidroliza elagotaninurilor, alături de acid galic, din care se poate de altfel sintetiza prin dehidrogenare oxidativă (fig. 1). Biosinteza sa constă în oxidarea blîndă în prezența aerului a esterilor acidului galic (inclusiv a unor tanin.uri). V. și *Taninuri*.

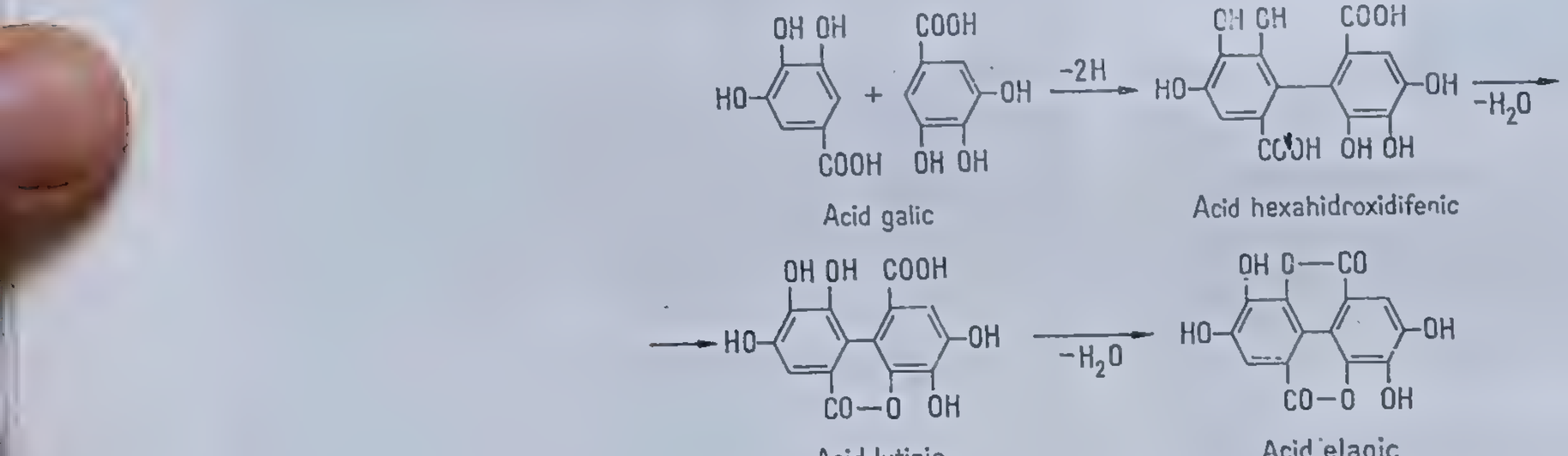


Fig. 1.

ELAIDIC, ACID ~ (*trans*-9-octadecenoic), $C_{18}H_{34}O_2$, masa mol. 282,47, este izomerul *trans* al acidului oleic, $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ și se obține sub formă de plăci din etanol, p.t. 44—45°C (față de 13°C la acidul oleic); este solubil în etanol și eter. Nu se găsește în grăsimile naturale, cu excepția unora provenite de la rumegătoare în care a putut fi pus în evidență un conținut de pînă la 5—10% acid elaidic. Se obține din acidul oleic prin tratare cu SO_2, NO_2 (din acid azotic), sau S; la 150—200°C, cantități de 0,003—1% selen induc izomerizarea acidului oleic. Amestecul de echilibru conține 66% acid elaidic. Suferă scindările oxidative și adiția de Br_2 caracteristice acidului oleic, iar prin hidrogenare trece în acid stearic.

ELASTICITATE, proprietate referitoare la capacitatea unui material (corp) de a-și modifica în mod reversibil forma și (sau) dimensiunile, ca rezultat al acțiunii forțelor externe, și de a reveni complet și instantaneu la configurația inițială după încetarea acțiunii solicitărilor externe. Într-un context mai general, e. constituie un caz particular, ideali-

zat, de comportare reologică. Teoria e. are ca obiect determinarea, sub forma legăturii dintre starea de tensiune și starea de deformație, a relațiilor dintre forțele care acționează asupra corpului și modificările provocate și prezintă importanță semnificativă în numeroase ramuri ale științei și tehnologiei. Sub acțiunea solicitărilor externe, elementele materiale care alcătuiesc corpul studiat își schimbă poziția în raport cu un reper considerat fix. Dacă această modificare se reduce la o translație și (sau) rotație rezultă o mișcare de corp rigid, dar dacă se produce o modificare a pozițiilor reciproce ale diferitelor elemente materiale rezultă o deformație. Totalitatea deformațiilor suferite de corpul solicitat determină starea de deformație. Datorită deformațiilor, starea inițială de echilibru mecanic se modifică, iar forțele de legătură dintre elementele materiale constituente tind să readucă sistemul la starea inițială, de echilibru. Totalitatea acestor forțe interne (raportate la aria suprafețelor pe care acționează) determină starea de tensiune. În fiecare punct al corpului starea de deformație este reprezentată printr-o mărime tenso, rială de ordinul al doilea, tensorul deformației specifice- definit, în general, prin componentele:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x_j}\right)$$

$$i, j = 1, 2, 3$$

unde u_1, u_2, u_3 sînt componentele vectorului deplasare. Întru cît tensorul deformației specifice este simetric ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), rezultă că el este complet determinat prin valorile a șase componente: ε_{11}, ε_{22}, ε_{33} (alungire) și ε_{12}, ε_{13}, ε_{23} (forfecare). În cazul deformațiilor mici:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right), \quad i, j = 1, 2, 3$$

Trebuie remarcat că, în virtutea continuității deformațiilor, componentele ε_{ij} satisfac trei seturi de ecuații de compatibilitate de forma:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_{11}}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{22}}{\partial x_1^2} = 2\frac{\partial^2 \varepsilon_{12}}{\partial x_1 \partial x_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial \varepsilon_{23}}{\partial x_1} + \frac{\partial \varepsilon_{13}}{\partial x_2} - \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial x_3}\right) = \frac{\partial^2 \varepsilon_{33}}{\partial x_1 \partial x_2}$$

în fiecare punct al corpului, starea de tensiune este reprezentată printr-o mărime tensorială de ordinul al doilea, tensorul tensiune. În virtutea simetriei ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) rezultă că tensorul tensiune este complet determinat prin valorile a șase componente: σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} (tensiuni normale) și σ_{12}, σ_{13}, σ_{23} (tensiuni de forfecare). În cazul general, cînd asupra corpului acționează și forțe de volum, X_i ($i = 1, 2, 3$), ecuațiile de mișcare sînt:

$$\sum_{j=1}^{3} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + X_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \qquad i, j = 1, 2, 3$$

unde ρ este densitatea, iar $\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$ reprezintă accelerațiile.

Dacă $\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$ $(i = 1, 2, 3) = 0$, rezultă ecuațiile de echilibru.

În e. liniară se consideră valabilă legea lui Hooke, care exprimă dependența liniară a deformațiilor specifice de forțele care le produc. Sub formă generalizată, legea lui Hooke (tensiune-deformație specifică) exprimă faptul că, pe orice direcție, efectul solicitării externe se obține prin suprapunerea liniară a efectelor individuale. Utilizînd notațiile $T_1 = \sigma_{11}$, $T_2 = \sigma_{22}$, $T_3 = \sigma_{33}$, $T_4 = \sigma_{23}$, $T_5 = \sigma_{13}$, $T_6 = \sigma_{12}$ și, respectiv $E_1 = \varepsilon_{11}$, $E_2 = \varepsilon_{22}$, $E_3 = \varepsilon_{33}$, $E_4 = 2\varepsilon_{23}$, $E_5 = 2\varepsilon_{13}$, $E_6 = 2\varepsilon_{12}$, legea lui Hooke generalizată se exprimă printr-un set de șase ecuații de tipul:

$$T_1 = c_{11}E_1 + c_{12}E_2 + c_{13}E_3 + c_{14}E_4 + c_{15}E_5 + c_{16}E_6$$

. . . . . .

$$T_6 = c_{61}E_1 + c_{62}E_2 + c_{63}E_3 + c_{64}E_4 + c_{65}E_5 + c_{66}E_6$$

sau

$$T_i = \sum_{j=1}^{6} c_{ij}E_j$$

unde c_{ij} reprezintă constantele elastice (rigiditățile). Legea lui Hooke generalizată poate fi considerată și sub forma inversă (deformație specifică-tensiune):

$$E_i = \sum_{j=1}^{6} s_{ij}T_j$$

unde s_{ij} reprezintă complianțele elastice. Din considerente termodinamice rezultă că $c_{ij} = c_{ji}$ (sau $s_{ij} = s_{ji}$) astfel încît, în cazul cel mai general, există un număr de 21 constante elastice (rigidități sau complianțe) independente. Numărul constantelor elastice independente este determinat de tipul de simetrie mecanică a materialului și descrește de la 21 (sistemul triclinic) la 13 (sistemul monoclinic), 9 (sistemul ortorombic), 7 sau 6 (sistemul tetragonal), 7 sau 6 (sistemul trigonal), 5 (sistemul hexagonal) și respectiv 3 (sistemul cubic). Materialele aparținînd acestor sisteme de simetrie sînt anizotrope, proprietățile elastice depinzînd de orientarea direcției considerate în raport cu axele de simetrie ale materialului. Relațiile tensiune-deformație specifice pentru axele principale, corespunzătoare sistemelor de simetrie ortorombic, hexagonal, cubic și în cazul izotrop sînt prezentate în tabelul 1.

Constantele elastice se determină pe cale experimentală sau pot fi evaluate pe cale teoretică pe baza potențialelor de interacțiune. Determinarea pe cale experimentală se efectuează pe epruvete cu dimensiuni standardizate, în anumite condiții standardizate. În cazul încercărilor cvasistatice (la viteză de solicitare sau de deformație constante) se obțin curbele caracteristice tensiune-deformație specifică din care, prin prelucrare ulterioară, se obțin constantele elastice cvasistatice. În cazul încercărilor dinamice (variație sinusoidală a tensiunii sau deformației, respectiv propagarea undelor mecanice la frecvențe ultrasonice) se obțin direct valorile constantelor elastice corespunzătoare condițiilor dinamice de solicitare. În aplicațiile obișnuite, care nu implică precizie deosebită, se utilizează valorile cvasistatice ale constantelor elastice, în timp ce în cazul evaluărilor corespunzătoare unor condiții dinamice de solicitare, mai ales în cazul materialelor de tip polimeric, se impune folosirea caracteristicilor dinamice. Prin efectuarea de determinări experimentale, separat, la tracțiune (compresiune), forfecare (torsiune) și respectiv compresiune triaxială uniformă, rezultă corespunzător modulul de e. la tracțiune (sau compresiune), E, și coeficientul lui Poisson, ν, modulul de e. la forfecare (torsiune), G, și modulul de compresibilitate, K. Relațiile reciproce de calcul ale acestor mărimi precum și pentru constantele elastice ale lui Lamé, λ și μ, în cazul unui material izotrop, sînt prezentate în tabelul 2.

Aceste relații permit descrierea completă a comportării elastice a materialelor izotrope, utilizînd doar două constante elastice. Valori caracteristice ale constantelor elastice E, G și ν, pentru diferite tipuri de materiale, sînt prezentate în tabelul 3.

Bibl.: McClintok F. A., Argon A. S., *Mechanical Behaviour of Materials*, Addison Wesley, Reading, 1966; Landau L., Lifschitz E., *Théorie de l'élasticité*, Mir, Moskva, 1967; Malvern L. E., *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969; Oghibalov P. M., Lomakin V. A., Kișkin B. P., *Mehanika Polimerov*, Izd. Mosk. Univ., Moskva, 1975; Franțevici I. N., Voronov F. F., Bakuta S. A., *Uprughie Postoiante i Moduli Uprugosti Metalov i Nemetalov*, Naukova Dumka, Kiev, 1982.

Tabelul 1

Tensiunea		Deformația	
Sistemul ortorombic	Sistemul hexagonal	Sistemul cubic	Sistemul izotrop
$T_1 = c_{11}E_1 + c_{12}E_2 + c_{13}E_3$ $T_2 = c_{12}E_1 + c_{22}E_2 + c_{23}E_3$ $T_3 = c_{13}E_1 + c_{23}E_2 + c_{33}E_3$ $T_4 = c_{44}E_4$ $T_5 = c_{55}E_5$ $T_6 = c_{66}E_6$	$c_{11}E_1 + c_{12}E_2 + c_{13}E_3$ $c_{12}E_1 + c_{11}E_2 + c_{13}E_3$ $c_{13}E_1 + c_{13}E_2 + c_{33}E_3$ $c_{44}E_4$ $c_{44}E_5$ $(c_{11} - c_{12})E_6/2$	$c_{11}E_1 + c_{12}E_2 + c_{12}E_3$ $c_{12}E_1 + c_{11}E_2 + c_{12}E_3$ $c_{12}E_1 + c_{12}E_2 + c_{11}E_3$ $c_{44}E_4$ $c_{44}E_5$ $c_{44}E_6$	$c_{11}E_1 + c_{12}E_2 + c_{12}E_3$ $c_{12}E_1 + c_{11}E_2 + c_{12}E_3$ $c_{12}E_1 + c_{12}E_2 + c_{11}E_3$ $(c_{11} - c_{12})E_4/2$ $(c_{11} - c_{12})E_5/2$ $(c_{11} - c_{12})E_6/2$

Tabelul 2

Constanta elastică	Constantele elastice, exprimate prin perechi de constante elastice				
	(E, ν)	(E, G)	(K, ν)	(K, G)	(λ, μ)
E	E	E	$3(1 - 2\nu)K$	$\dfrac{9K}{1 + 3K/G}$	$\dfrac{\mu(3 + 2\mu/\lambda)}{1 + \mu/\lambda}$
ν	ν	$-1 + \dfrac{E}{2G}$	ν	$\dfrac{1 - 2G/3K}{2 + 2G/3K}$	$\dfrac{1}{2(1 + \mu/\lambda)}$
G	$\dfrac{E}{2(1 + \nu)}$	G	$\dfrac{3(1 - 2\nu)K}{2(1 + \nu)}$	G	μ
K	$\dfrac{E}{2(1 - \nu)}$	$\dfrac{E}{9 - 3E/G}$	K	K	$\lambda + \dfrac{2\mu}{3}$
λ	$\dfrac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}$	$\dfrac{E(1 - 2G/E)}{3 - E/G}$	$\dfrac{3K\nu}{1 + \nu}$	$K - \dfrac{2G}{3}$	λ
μ	$\dfrac{E}{2(1 + \nu)}$	G	$\dfrac{3(1 - 2\nu)K}{2(1 + \nu)}$	G	μ

Tabelul 3

Denumirea materialului	E MPa	G MPa	ν
Oțel carbon	$(200 \ldots 210) \cdot 10^3$	$81 \cdot 10^3$	0,24...0,28
Fontă	$(115 \ldots 160) \cdot 10^3$	$45 \cdot 10^3$	0,23...0,27
Bronz fosforos	$115 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$	0,32...0,35
Aliaje de aluminiu	$(67 \ldots 71) \cdot 10^3$	$(24 \ldots 27) \cdot 10^3$	0,32...0,36
Polietilenă de joasă densitate	200...500	67....167	0,49
Polietilenă de înaltă densitate	700...1400	240...480	0,47
Polipropilenă	1100...1400	380...490	0,43
Polistiren	3200...3300	1160...1200	0,38

ELASTOMERI, materiale care pot fi extinse la temperatura camerei la o lungime egală cu de două ori lungimea inițială, și care sînt menținute în această stare extinsă timp de 5 min, iar după încetarea forței de extensie revin, într-o perioadă de timp similară cu extensia, la dimensiunea inițială, cu o abatere de max. 10%. Cu alte cuvinte, e. sînt acele materiale care pot fi întinse și care apoi își recapătă forma inițială. Această proprietate a e. se cunoaște sub denumirea de *înaltă elasticitate.*

Elasticitatea e. O condiție de bază pentru ca un material să fie un e. (să posede proprietăți înalt elastice) este ca acesta să se compună din molecule lungi și flexibile care să poată suferi rotații rapide ca urmare a agitației termice. Practic acest lucru înseamnă un polimer cu masă moleculară ridicată, aflîndu-se deasupra temperaturii de tranziție vitroasă (T_g). În plus, e. cu o singură fază trebuie să prezinte o cristalinitate scăzută atunci cînd sînt în stare nedeformată. O altă condiție suplimentară constă în aceea că macromoleculele liniare lungi trebuie să poată fi reticulabile în timpul prelucrării, prin intermediul unor legături intermoleculare, pentru a forma o rețea tridimensională insolubilă. Acest lucru a fost demonstrat pentru prima oară de către Goodyear în anul 1839, cînd acesta a reticulat (vulcanizat) cauciucul natural prin reacția poliizoprenului natural cu sulf. Asemenea solide e. mai sînt capabile de a suferi deformări mari, de ordinul cîtorva sute de procente, și își recapătă practic în totalitate forma inițială după încetarea efortului. Teoriile privind înalta elasticitate se referă în esență la modificările dimensiunilor moleculare sau a lungimii vectorului de catenă rezultate ca urmare a unei deformări la scară macroscopică. Acest lucru se poate realiza prin stabilirea unei corelații între entropie și lungimea vectorului pentru o singură catenă. O ipoteză critică este aceea că lungimea vectorului catenei variază cu deformarea, la același raport după care variază dimensiunile corespunzătoare din masa de cauciuc. În etapa următoare se stabilesc entropiile rețelei pentru starea nedeformată și deformată, iar diferența este entropia de deformare. Se presupune că volumul este practic constant. După aceasta se pot aplica proceduri standard de termodinamică pentru a obține lucrul mecanic de deformare. Prin diferențiere se poate calcula forța necesară pentru a produce un anumit grad de deformare. Lucrul mecanic de deformare pe unitatea de volum pentru deformarea de tipul cel mai general este dată de relația:

$$W = 1/2 \cdot NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \qquad (1)$$

unde λ_1, λ_2 și λ_3 sînt cele trei rapoarte principale de extensie ale unui cub de e., N este numărul de catene din rețea pe unitatea de volum, k este constanta lui Boltzman, iar T este temperatura termodinamică. În ecuația (2) se prezintă cazul unei simple întinderi:

$$W = 1/2 \cdot NkT(\lambda^2 + 2\lambda - 3) \qquad (2)$$

Se poate calcula forța pe unitatea de arie a secțiunii transversale nedeformate, considerînd un specimen în stare nedeformată avînd forma unui cub cu lungimea muchiei egală cu unitatea:

$$F = \mathrm{d}W/\mathrm{d}\lambda = NkT(\lambda - 1/\lambda^2) \qquad (3)$$

Produsul NkT din ecuația (1) poate fi considerat echivalent cu modulul de elasticitate transversal, G. Acesta poate fi exprimat și în funcție de masa moleculară a catenei dintre punctele de reticulare, M_c:

$$G = NkT = \rho RT/M_c \qquad (4)$$

unde ρ este densitatea cauciucului, iar R este constanta gazelor perfecte. Se pot calcula expresii similare pentru corelația forță—extensie și pentru alte tipuri de deformație, ca de exemplu: compresie uniaxială, forfecare simplă precum și pentru simplă extensie. Se consideră că relația efort—deformare din teoria statistică a elasticității cauciucului definește proprietățile unui e. ideal. Cu alte cuvinte, este vorba despre un material întrucîtva similar cu gazul ideal postulat de teoria cinetică a gazelor. Această teorie statistică a înaltei elasticități prezice relația efort—deformare la echilibru a cauciucului vulcanizat pentru orice tip de efort, pe baza unei singure constante de elasticitate (NkT). În al doilea rînd teoria prezice că modulul de elasticitate este o funcție de gradul de reticulare (conform ecuației 4). Comparația dintre teorie și experiment poate fi ilustrată prin lucrarea lui Treloar pentru extensie uniaxială simplă, comprimare și efort de forfecare (fig. 1—3). Se remarcă în mod special uimitoarea concordanță dintre teorie și experiment pentru cazul comprimării. În cazul mult mai obișnuit al extensiei simple (fig. 1) teoria concordă cu experimentul într-o primă aproximare pînă la cîteva sute de procente de extensie, după care pot deveni importante fie efectele de cristalizare induse prin deformare (extensie), fie statistici de catenă negaussiene, fie ambele. Abaterea semnificativă din regiunea cuprinsă între $\lambda = 1{,}5$ și $\lambda = 4$ nu poate fi explicată în mod satisfăcător

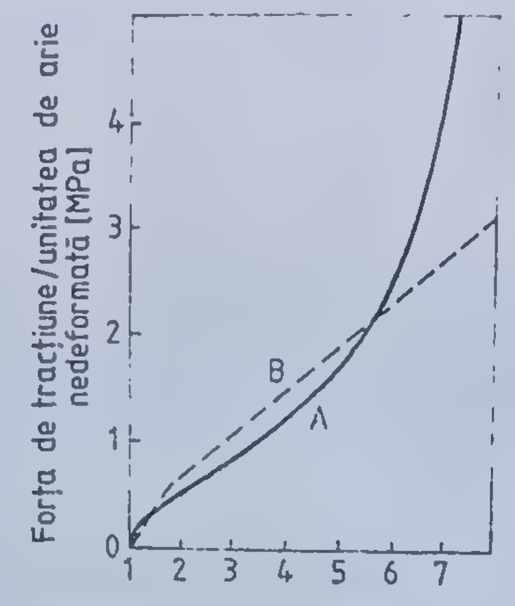


Fig. 1. Curba forță-extensie pentru extensia uniaxială: A — experimental; B — teoretic.

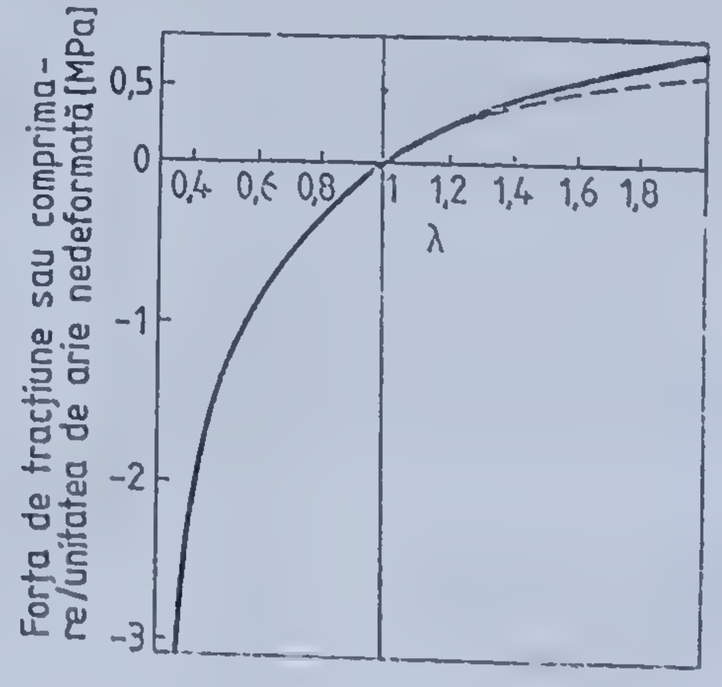


Fig. 2. Extensia și compresiunea uniaxială (derivate din extensia echibiaxială):
linia punctată — experimental; linia continuă — teoretic.

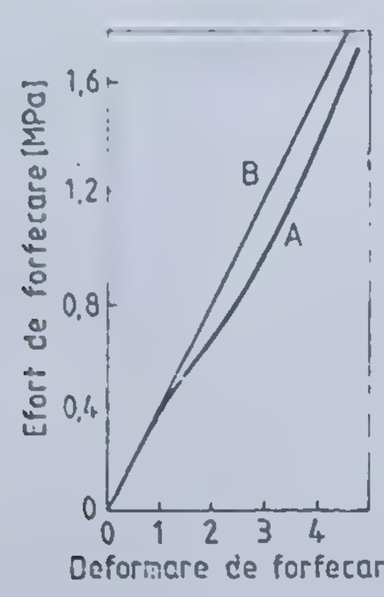


Fig. 3. Relația efort-deformare pentru forfecarea simplă: A — experimental; B — teoretic.

în termeni moleculari. În schimb datele sînt de obicei mai bine reprezentate utilizînd ecuația empirică a lui Mooney cu două constante:

$$F = 2(\lambda - 1/\lambda^3)(C_1 + C_2/\lambda) \qquad (5)$$

Dacă $C_2 = 0$ atunci ecuația (5) se reduce la teoria statistică cu

$$2C_1 = NkT \qquad (6)$$

Reprezentînd grafic $F/2(\lambda - 1/\lambda^2)$ în funcție de $1/\lambda$ se obține adesea o dreaptă din care se pot calcula valorile corespunzătoare ale constantelor C_1 și C_2. Coeficientul empiric C_2 este cunoscut mai ales sub denumirea de abatere de la idealitate. Valoarea sa este foarte mică în cazul unor elastomeri foarte flexibili cum sînt siloxanii și pentru unele rețele formate prin legarea capetelor de catenă (de exemplu cauciucuri lichide cu grupe funcționale după reticulare). Gonflarea, diluarea rețelei, poate avea uneori ca efect scăderea lui C_2 fără ca C_1 să fie afectat. Pe parcurs au fost propuse numeroase îmbunătățiri ale teoriei înaltei elasticități. Acestea includ corecții de tipul considerării raportului dintre media patratică a distanțelor cap-cap dintr-o catenă cuprinsă în rețea în stare nedeformată și media patratică a distanțelor cap-coadă pentru catenele necuprinse în rețea.

Relații structură—proprietăți la e. S-a arătat că proprietățile efort—deformare sînt adesea, deși nu în totalitate, independente de tipul polimerului, în măsura în care materialul are proprietăți e. la o anumită temperatură sau într-un anumit interval de temperatură. Măsura în care un material este într-adevăr un e., deosebindu-se de un material sticlos, cu aspect de piele sau de o ceară, depinde în întregime numai de structura moleculară și supramoleculară. Pentru ca un polimer să prezinte proprietăți de e., acesta trebuie să îndeplinească trei condiții fundamentale deja menționate, în ceea ce privește structura:

1. Catenele principale trebuie să fie flexibile pentru domeniul de temperatură pentru care se presupune că se va utiliza e. respectiv.
2. Catenele individuale trebuie să fie capabile de a se uni între ele în așa fel, încît numărul de capete libere de catenă să fie minim, cu alte cuvinte să prezinte centre capabile de a reticula.
3. Catena principală trebuie să fie lipsită de legături slabe care pot constitui centre de scindare nedorită a catenelor. În plus, pentru utilizări speciale se cer anumite caracteristici speciale, de exemplu: rezistență la uleiuri, rezistență la temperaturi scăzute etc.

Flexibilitatea catenelor principale. Catenele cele mai flexibile sînt acele catene care necesită cantitatea cea mai mică de energie pentru ca o legătură chimică să se rotească în raport cu legătura vecină, adică aceste catene trebuie să se caracterizeze prin energii de rotație a legăturilor coborîte. Asemenea energii de rotație scăzute sînt caracteristice în mod obișnuit pentru catenele principale care conțin legături alifatice C—C, legături C—O sau legături Si—O, iar grupele laterale sînt simple, cum ar fi atomii de hidrogen. Din contră, prezența grupelor aromatice de tipul *p*-fenilenei sau a altor structuri ciclice în catena principală va avea ca efect rigiditatea catenei. Este de asemenea importantă și natura grupelor laterale. Grupele laterale voluminoase, de tipul fenilului sau a *t*-butilului, vor avea ca efect creșterea energiei de rotație, iar grupele capabile de a crea legături de hidrogen cu grupele adiacente vor avea un efect similar. În general se urmărește ca grupele laterale să fie simple, deși prin aceasta nu rezultă neapărat un cauciuc. De exemplu, nici polietena $-(CH_2-CH_2)_n-$ și nici poliformaldehida $-(CH_2O)_n-$ nu vor avea comportarea unui e. la temperatura camerei. Acest lucru se explică prin aceea că ambele structuri sînt atît de regulate încît polimerul este capabil de a cristaliza. Și numai cînd temperatura este mai mare decît punctul de topire a fazei cristaline acești polimeri devin similari e. Afirmația după care, pentru a avea o comportare de e., structura polimerului trebuie să fie lipsită de grupe laterale voluminoase sau alte grupe care cresc energia de rotație și trebuie să fie suficient de neregulată pentru a fi incapabilă de a cristaliza constituie de asemenea o simplificare. Cauciucul cel mai utilizat în lume, cauciucul butadien-stirenic (SBR), conține grupe laterale fenil, iar cauciucul natural are o structură foarte regulată și este capabil de a cristaliza. În aceste cazuri este vorba de proporții. În mod obișnuit SBR conține circa 25% stiren și 75% butadienă. Ținînd cont că molecula de stiren este de cca 2 ori mai grea decît cea de butadienă, raportul componentelor este de circa 6 molecule de butadienă pe 1 moleculă de stiren. Dacă se presupune că moleculele de butadienă sînt legate între ele prin unități 1,4, atunci fiecare moleculă de butadienă va contribui cu cîte 4 atomi de carbon la catena principală, în timp ce fiecare moleculă de stiren contribuie cu cîte 2 atomi de carbon și cu o grupă laterală fenil, la un număr de 26 atomi de carbon în catena principală, revenind deci cîte o grupare laterală fenil. În felul acesta cele cîteva grupe fenil nu vor afecta în mod semnificativ flexibilitatea întregii catene. De menționat că polibutadiena, care nu are grupe laterale, este flexibilă pînă la temperaturi mai scăzute. Datorită regularității sale, cauciucul natural brut poate cristaliza, însă faza cristalină are un punct de topire scăzut, în jurul temperaturii de 50°C dispărînd orice urmă de cristalinitate din acest polimer. În urma vulcanizării se formează o reticulare a e., introducînd neregularități structurale, reducînd în acest fel capacitatea e. de a cristaliza. La temperatura camerei acest fenomen de cristalizare devine evident numai la întinderea cauciucului. Cauciucul natural, SBR și celelalte cauciucuri dienice conțin duble legături în catena principală. Deși aceste legături au o flexibilitate foarte limitată, în vecinătatea lor se află două legături mai flexibile, efectul net fiind că polidienele au o comportare mai pronunțată de e. la temperaturi scăzute decît polimerii saturați corespunzători, chiar dacă efectele de cristalizare sînt eliminate.

Reticularea. Prima substanță utilizată pentru reticularea cauciucului, sulful, rămîne în continuare principalul agent de vulcanizare. Prețul scăzut, toxicitatea redusă și adaptabilitatea vor menține încă multă vreme sulful în fruntea ierarhiei agenților de vulcanizare. Nu este însă mai puțin adevărat nici faptul că uneori industria de prelucrare a e. a avut un efect de constringere. S-a întîmplat de multe ori că natura unui cauciuc sintetic de tip nou a trebuit modificată pentru a putea fi vulcanizat cu sulf. În prezent se știe că centrii de reticulare nu trebuie să fie neapărat de tipul duble-

lor legături carbon-carbon din catena principală, cum este cazul poliizoprenului, al SBR, al cauciucului nitrilic, al polibutadienei sau al butil-cauciucului (de fapt copolimerul izobutenei cu o mică cantitate de izopren). Existența unor asemenea legături în catena principală face ca aceasta să fie susceptibilă la atacul oxigenului sau a ozonului. Există posibilitatea de a introduce această dublă legătură prin intermediul unei structuri ciclice (cum este cazul terpolimerului etenă-propenă-dienă, diena fiind de exemplu etiliden-norbornena), iar scindarea acesteia afectează într-o măsură relativ mică caracteristicile polimerului brut. Utilizarea agenților de reticulare fără sulf, cum ar fi peroxizii, poliizocianații, poliaminele și *p*-chinondioximele, nu necesită prezența dublelor legături pentru formarea rețelei tridimensionale. De asemenea se pot obține rețele tridimensionale și fără formarea legăturilor covalente. Aceste structuri pot fi create prin legături ionice sau prin legături de hidrogen, fie direct între catene prin intermediul unor ioni metalici, fie prin intermediul diferitelor substanțe, ca de exemplu molecule de plastifiant, particule de negru de fum sau chiar a unor substanțe de natură proteinică. Existența unor domenii cristaline de dimensiuni reduse în e. contribuie de asemenea la formarea unei rețele. Un alt mod, relativ mai recent, de creare a rețelei constă în sinteza bloc-copolimerilor, în care o macromoleculă cu proprietăți elastice — de exemplu polibutadiena — este legată la una sau la ambele capete de un segment macromolecular care nu este e. la temperatura camerei — de exemplu polistiren. În proporții adecvate blocurile polistirenice se constituie în domenii vitroase care unesc capetele segmentelor elastice într-o structură tip rețea. Încălzind acești copolimeri peste temperatura de înmuiere (mai exact peste temperatura de tranziție vitroasă) a polistirenului, domeniile polistirenice se înmoaie iar rețeaua se distruge. Dacă masa moleculară totală a unui asemenea copolimer nu este prea mare atunci polimerul încălzit este termoplastic, adică este capabil să curgă. Temperatura maximă de utilizare a bloc-copolimerilor poate fi crescută prin înlocuirea blocurilor polistirenice cu segmente care să posede temperaturi mai ridicate de tranziție vitroasă, sau utilizînd blocuri terminale cu cristalinitate ridicată, cum este cazul e. poliesterici sau poliuretanici. Existența rețelei constituie o caracteristică fundamentală a unui e., iar această rețea nu este eficientă în totalitatea sa dacă există capete libere de catenă. În cazul e. obișnuiți reticularea este un proces care nu implică în mod special capetele de catenă, ci are loc într-o manieră mai mult sau mai puțin statistică, de-a lungul catenei macromoleculare. O rețea ideală de e. implică toate capetele de catenă. Aceasta s-a avut în vedere la sinteza e. cu grupe terminale reactive (polimeri telechelici), însă de obicei este dificil de a garanta că toate aceste grupe reactive au reacționat într-adevăr pentru a forma o rețea ideală.

Existența legăturilor slabe (labile). Este suficientă existența unei singure legături capabile să scindeze în catena macromoleculară, pentru ca masa moleculară medie a polimerului să se înjumătățească. Acesta este motivul pentru care în general se evită prezența legăturilor slabe de tipul oxigen-oxigen sau sulf-sulf în catena principală. De asemenea dublele legături carbon-carbon prezente în e. dienici sînt susceptibile la atacul ozonului, a oxigenului sau a altor agenți agresivi. Pe de altă parte însă aceste duble legături joacă un rol important în procesul de vulcanizare cu sulf și în procesul de masticare (v. *Masticare*).

Tipuri de e.

E. cel mai vechi și cel mai important, care a constituit modelul primelor încercări de sinteză a cauciucurilor sintetice, este *cauciucul natural* (v. și *Cauciuc natural*). Acest e. se obține dintr-o serie de plante lactifere, ca de exemplu *Hevea brasiliensis*, *Ficus elastica* etc. De asemenea, din planta lactiferă *Parthenium argentatum* se obține o variantă de cauciuc natural cunoscută sub denumirea de *guayule*. Cauciucul natural se utilizează cu precădere în industria de anvelope și, cel puțin la ora actuală, nu poate fi înlocuit în totalitate cu nici un tip de cauciuc sintec. Încă în anul 1826 Faraday a demonstrat căuacest e. este o hidrocarbură cu formula empirică C_5H_8. În anul 1860 Williams a arătat că prin piroliza cauciucului natural rezultă izopren monomeric și compuși oligomerici ai izoprenului, în etapa următoare s-a încercat transformarea izoprenului sau a dienelor conjugate, cum este butadiena, în materiale care să se asemene cauciucului natural. Au fost realizate progrese considerabile aplicînd principiile chimiei organice clasice, însă odată cu acceptarea conceptului de macromoleculă al lui Staudinger s-au pus bazele științifice ale polimerilor și a devenit posibilă dezvoltarea e., așa cum sînt cunoscuți aceștia în prezent. La ora actuală chimiștii polimeriști pot controla într-o măsură considerabilă lungimea medie a catenei, distribuția lungimilor catenelor și puritatea sterică (microstructura) macromoleculelor de polidiene. În prezent există posibilitatea de a prezice structurile chimice și stereochimice necesare pentru a asigura o comportare de e, pentru un anumit interval de temperatură. La ora actuală există numeroși e. obținuți din alți monomeri decît dienele, iar începînd cu anul 1960 producția de cauciuc sintetic a depășit-o pe cea de cauciuc natural. Au apărut e. sintetici cu proprietăți speciale, ca de exemplu rezistență la uleiuri, la îmbătrînire, la solvenți etc., ceea ce permite selectarea tipului de cauciuc sintetic corespunzător scopului prin alegerea unei structuri adecvate. Cauciucurile produse în cantitățile cele mai mari se cunosc adesea sub denumirea de e. de uz general (tabelul 1). În mod similar cauciucurile mai scumpe, produse în cantități mai mici se cunosc sub denumirea de e. speciali (tabelul 2). Primul cauciuc sintetic important a fost cel obținut din 2,3-dimetilbutadienă prin polimerizarea cu sodiu. Acest e. a fost produs în Germania în timpu primului război mondial, neconstituind un foarte bun e. (probabil datorită T-ului prea ridicat). Producția lui a fost sistată după primul război mondial. Cauciucurile tiocoli obținute prin intersecția dintre glicoli și disulfura și polisulfurle de sodiu au fost descoperite în anul 1927. Acești e. se utilizează încă și în prezent datorită unor proprietăți deosebite, de exemplu rezistența la solvenți. La scurtă vreme DuPont a introdus în fabricație cauciucul cloroprenic (v. *Cauciuc cloroprenic*) care este un polimer cu un conținut ridicat de *trans*-1,4-cloropren. Acest e. prezintă de asemenea o bună rezistență la solvenți și a fost primul cauciuc sintetic vulcanizat, obținînd produse cu bună rezistență la tracțiune. Aceasta se datorește faptului că structura cu un conținut ridicat de *trans*-1,4 permite cristalizarea la întindere. Este important de menționat că în anii 1920 industria chimică din Germania a pus la punct procedeele de sinteză în emulsie a copolimerilor butadien-stirenici, obținînd cauciucurile butadien-stirenice SBR (v. *Copolimeri ai butadienei*). Acești e. ocupă și în prezent locul întîi în ierarhia cauciucurilor de uz general. În 1934 această tehnologie a fost suficient de avansată pentru a permite producerea e. Buna-N, un copolimer butadien-acrilonitrilic (v. *Copolimeri ai butadienei*). Acești copolimeri, cunoscuți sub denumirea de caciucuri nitrilice, ocupă locul întîi și în prezent în rîndul cauciucurilor de uz general în ceea ce privește rezistența la uleiuri. Pentru obținerea cauciucului butilic, în 1937, s-a utilizat un mecanism cu totul diferit și anume polimerizarea cationică. Această clasă de e. este constituită de copolimeri ai izobutenei cu mici cantități de izopren, acest din urmă comonomer permițînd vulcanizarea accelerată cu sulf a butil-cauciucului. Butil-cauciucul este utilizat în special datorită permeabilității relativ scăzute la gaze. Din punct de vedere științific acest e. este important, pentru că s-a demonstrat din nou cu ajutorul său că pentru a forma rețeaua înalt elastică nu este nevoie decît de o funcționalitate redusă (proporția de izopren din butil cauciuc este de numai circa 2%). Descoperirea catalizatorului Ziegler-Natta de la începuturile anilor 1950 a revoluționat industria de e. sintetici, conducînd la apariția așa-numiților e. din generația a doua. Pentru prima oară s-a

Tabelul 1

Elastomeri de uz general

Denumire	Structura chimică	Observaţii
Cauciuc natural	> 99% *cis*-1,4-poliizopren $-(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n-$	Conţine circa 6% compuşi nehidrocarbonaţi.
Cauciuc izoprenic	a) > 97% *cis*-1,4-poliizopren $-(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n-$	Cataliză Ziegler-Natta
	b) circa 92% *cis*-1,4-poliizopren	Polimerizare anionică
Cauciuc butadienic	a) > 97% *cis*-1,4-polibutadienă $-(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n-$	Cataliză Ziegler-Natta
	b) circa 90% 1,4 (*cis*+*trans*)	Polimerizare anionică
	c) circa 80% 1,4 (*cis*+*trans*) şi circa 20% vinil (1,2)	Polimerizare în emulsie
Cauciuc cloroprenic	circa 90% *trans*-1,4 $-(-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-)_n-$	Polimerizare în emulsie
Butil-cauciuc (izobutenă-izopren)	$-(-CH_2-C(CH_3)_2-)_n-(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_m-$ 98% 2%	Polimerizare cationică
Cauciuc nitrilic (butadienă+acrilonitril)	$-(-CH_2-CH=CH-CH_2)_n-(-CH_2-CH(CN)-)_m-$	Copolimerizare statistică în emulsie
Cauciuc butadien-stirenic (SBR)	$-(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n-(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_m-$	Copolimerizare statistică în emulsie şi copolimerizare statistică anionică în soluţie
Copolimer etenă-propenă (EPR)	$-(-CH_2-CH_2)_n-(-CH_2-CH(CH_3)-)_m-$	Cataliză Ziegler-Natta, copolimerizare statistică
Terpolimer etenă-propenă-dienă	$-(-CH_2-CH_2-)_n-(-CH_2-CH(CH_3)-)_m-(-CH_2-CH(CH_2-CH=CH-CH_3)-)_p-$	Cataliză Ziegler-Natta Copolimerizare statistică, drept termonomer se utilizează şi etilidennorbornena.

Tabelul 2

Elastomeri speciali

Denumire	Structura de bază	Domeniul temperaturii de utilizare, °C	Proprietăţi speciale	Aplicaţii
Siliconi (polidimetil-siloxan)	$-\mathrm{SiO}(\mathrm{CH_3})_2-$	−100...+300	Interval larg al temperaturii de utilizare, rezistenţă la îmbătrînire, ozon, lumină	Etanşări, obiecte speciale injectate şi extruse, adezivi, aplicaţii medicale
Fluoroelastomeri	$-(-\mathrm{CH_2CF_2}-)-(-\mathrm{CF_2CF}(\mathrm{CF_3})-)-$	−40...+200 (uz permanent) +300 (expunere intermitentă)	Rezistenţă la căldură, la uleiuri şi reactivi chimici	Garnituri de etanşare, acoperiri anticorozive
Poliacrilaţi	$-\mathrm{CH_2CH}(\mathrm{C(=O)OR})-$ $\mathrm{R} = \mathrm{C_2H_5};\ \mathrm{C_4H_9}$	−40...+200	Rezistenţă la uleiuri, oxigen, ozon şi lumină	Garnituri de etanşare, furtunuri
Poliepiclorhidrină	$-\mathrm{CH_2CH}(\mathrm{CH_2Cl})\mathrm{O}-$	−18 ... +150	Rezistenţă la uleiuri, carburanţi, la flacără, permeabilitate scăzută la gaze	Furtunuri, conducte, acoperiri. fonoizolanţi
	$-(-\mathrm{CH_2CH}(\mathrm{CH_2Cl})\mathrm{O}-)-(-\mathrm{CH_2CH_2O}-)-$	−40 ... +135		
Polietilenă clorosulfonată	$-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}(\mathrm{Cl})-\mathrm{CH}(\mathrm{SO_2Cl})-\mathrm{CH_2}-$	−40 ... +150	Rezistenţă la uleiuri, ozon, agenţi oxidanţi şi intemperii	Furtunuri pentru industria de automobile, acoperiri de cabluri
Polietilenă clorurată	$-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}(\mathrm{Cl})-\mathrm{CH_2}-$	−40 ... +150	Rezistenţă la uleiuri, ozon şi reactivi chimici	Modificatori de impact aplicaţii în industria de automobile
Copolimer etilen-acrilic	$-(-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-)-(-\mathrm{CH_2CH}(\mathrm{C(=O)OCH_3})-)-$	−40 ... +175	Rezistenţă la ozon şi la intemperii	Etanşări, izolaţii antivibratoare
Polipropilenoxid	$-\mathrm{CH_2CH}(\mathrm{CH_3})\mathrm{O}-$	−60 ... +150	Comportare bună la temperaturi joase	Suporţi

reuşit reproducerea structurii cauciucului natural prin obţinerea *cis*-poliizoprenului sintetic. De asemenea s-au sintetizat şi comercializat *cis*-1,4-polibutadiena, de importanţă cel puţin egală poliizoprenului sintetic, şi copolimeri total saturaţi sau cu un grad ridicat de saturare cu proprietăţi e. pe bază de etenă şi propenă. De asemenea, cu ajutorul noului catalizator organo-metalic s-au pus la punct tehnologiile de obţinere ale unor noi tipuri de cauciucuri speciale, cum sînt cele pe bază de epiclorhidrină şi propenoxid. E. din generaţia a treia sînt e. termoplastici (v. *Elastomeri termoplastici*). În esenţă, în aceşti e., regiuni moi, elastice, sînt combinate cu domenii dure, vitroase sau cristaline, fie dintr-un tribloc-copolimer, fie dintr-un copolimer secvenţial (v. *Copolimeri, bloc~*), sau în compounduri parţial miscibile. Regiunile moi conferă proprietatea de extensibilitate, iar domeniile dure servesc drept puncte de reticulare fizică. Aceşti e. nu necesită vulcanizare. E. din generaţia a patra sînt polimeri cu grupe funcţionale la ambele capete, permiţînd, după cum s-a mai menţionat, realizarea reţelei înalt elastice ideale. În R. S. România, dispunînd de o puternică industrie de e. sintetici, se produc atît e. de uz general, cît şi cauciucuri speciale, majoritatea pe baza unor tehnologii originale. Dintre aceştia menţionăm copolimerii butadien-stirenici (denumire comercială CAROM), cauciucurile nitrilice (CAROM), *cis*- 1,4-poliizoprenul (CAROM 2300 şi 2320), *cis*-1,4-polibutadiena (RODIPOL), e. etenă-propenă-dienă (ROMTER) şi bloc-copolimerii butadien-stirenici e. termoplastici (ELTAR).

ELASTOMERI TERMOPLASTICI, clasă specială de materiale care combină multe din proprietăţile favorabile ale elastomerilor vulcanizaţi cu caracteristicile de prelucrare ale termoplastelor. Astfel, la temperaturi obişnuite, e.t. se comportă similar cauciucurilor vulcanizate : pot fi întinse, avînd o bună revenire elastică, şi prezintă valori ridicate ale rezistenţei la tracţiune, fără a recurge la vulcanizare sau şarjare cu agenţi ranforsanţi. În locul unei reticulări chimice, moleculele de e.t. sînt legate fizic prin regiunile de faze distincte ale fiecărei molecule, constituindu-se în asocieri şi/sau structuri rigide (cristalinitate, legături de hidrogen, polimer în stare vitroasă). Datorită faptului că rigiditatea acestor regiuni de faze distincte este reversibilă termic, peste o anumită temperatură e.t. capătă proprietăţile unui plastomer, putîndu-se prelucra prin procedeele obişnuite pentru materialele plastice (injecţie sau extrudere), iar după răcire materialul îşi redobîndeşte proprietăţile înalt elastice. Eficienţa economică a e.t. se datorează faptului că nu necesită vulcanizare (operaţie mare consumatoare de energie), iar deşeurile se pot reprelucra. În procesul de prelucrare a e.t. practic nu rezultă deşeuri. Datorită acestor caracteristici e.t. au o mare importanţă economică. În comparaţie cu elastomerii de uz general, de exemplu cauciucurile butadien-stirenice (SBR), cauciucul poliizoprenic (natural şi sintetic) şi polibutadiena, e.t. trebuie considerate cauciucuri speciale, cu utilizări în afara industriei de anvelope, care consuma peste 60% din producţia mondială de cauciucuri. Primul e.t. a fost sintetizat la Bayer, R.F.G., acesta fiind un poliuretan termoplastic. Însă BF Goodrich este prima firmă care comercializează în SUA, în anul 1958, un poliuretan termoplastic (tabelul 1). Încă din acea vreme firmei Goodrich i s-au adăugat şi alte companii (de exemplu Mobay, UpJohn, Uniroyal, American Cyanamide, Quinn, Thiocol etc.) în a fabrica poliuretani termoplastici, însă producătorul cel mai important a rămas Goodrich. Shell comercializează în 1965 următoarea categorie de e.t. şi anume bloc-copolimerii liniari stiren-dienă, diena fiind butadienă sau izopren. În scurt timp după aceasta

Tabelul 1

Ordinea cronologică a industrializării elastomerilor termoplastici

Elastomerul termoplastic	Anul industrializării	Firma
Poliuretani	1958	Goodrich
SBS, SIS *	1965	Shell
$(SB)_n$, $(SI)_n$*	1968	Phillips
S—EB—S	1972	Shell
Amestecuri de poliolefine + cauciucuri EPDM sau EPR	1972	Uniroyal
Bloc-copoliesteri	1972	DuPont
1,2-Polibutadienă sindiotactică cu cristalinitate scăzută	1975	Japanese Synthetic Rubber Co.

* ARCO Chemicals a produs un e.t. conţinînd segmente de polistiren şi polibutadienă. Acesta este un bloc-copolimer în stea, drept agent de cuplare a diblocurilor utilizîndu-se divinilbenzenul.

Phillips începe să producă bloc-copolimerii stelaţi (radiali) cu 3 şi 4 braţe. În 1972 Shell începe producţia celei de a doua generaţii de bloc-copolimeri ai stirenului, care sînt mai stabili la oxidare, blocul central fiind în acest caz un copolimer etenă-butenă (bloc-copolimer S-EB-S). În anul 1972 Uniroyal introduce în fabricaţie cea de a treia categorie de e.t. care sînt compounduri pe bază de polipropenă (PP) şi copolimeri etenă-propenă-dienă (EPDM). Iniţial, pentru ca amestecurile cu PP să aibă proprietăţile optime, s-a utilizat un EPDM uşor reticulat. Ulterior aceste tipuri de e.t. au început să fie produse şi la DuPont, BF Goodrich, Hercules, Ren Plastics şi alte firme utilizînd amestecuri pe bază de PP sau polietenă (PE) şi EPDM sau cauciucuri etenă-propenă (EPR), acestea din urmă fiind nereticulate. Tot în anul 1972 DuPont comercializează încă un tip de e.t. pe bază de copoliester, şi anume un bloc-copolimer statistic format din blocuri de poliester cristalin şi blocuri de poliester amorf cu catenă lungă. Japanese Synthetic Rubber (JSR) îşi pune în funcţiune în 1975 instalaţia de obţinere a unui nou tip de e.t. care este de fapt o 1,2-polibutadienă sindiotactică cu un grad scăzut de cristalinitate.

Structura e.t. E.t. nu necesită o reticulare chimică, deşi în etapa finală de prelucrare pot fi reticulaţi chimic. E.t. au o comportare înalt elastică de cauciuc vulcanizat datorită morfologiei lor speciale. Din punct de vedere chimic e.t. se compun din segmente numite „dure" şi „moi". Segmentul moale este un polimer amorf cu temperatura tranziţiei vitroase (T_g) sub temperatura camerei, acest segment moale fiind legat chimic de segmente dure cu care este incompatibil din punct de vedere termodinamic, formînd două faze distincte. Segmentele dure sînt polimeri avînd T_g peste temperatura ambiantă şi sînt capabile de a forma asocieri intermoleculare reversibile din punct de vedere termic. Fiind incompatibile cu segmentele moi, segmentele dure se separă, se asociază intermolecular, constituindu-se în aşa-numitele *domenii* distribuite în matricea polimeră formată de blocurile moi elastice. Asocierile intermoleculare din domenii acţionează ca puncte de pseudoreticulare (reticulare fizică), asigurîndu-i materialului stabilitatea dimensională şi revenirea elastică la dimensiunea iniţială după încetarea acţiunii mecanice exterioare de deformare. Peste temperatura de tranziţie vitroasă a segmentelor dure acestea se înmoaie, iar e.t. devine un material plastic. Există trei tipuri de structuri moleculare care îi pot conferi unui polimer comportarea de e.t. :

a) Tribloc-copolimeri de tip ABA, în care un bloc elastic B este legat chimic la ambele capete de cîte un segment dur A ;
b) Copolimeri grefaţi în care catena principală este un elastomer | iar catenele laterale („grefele") sînt segmente dure, sau invers ;
c) Molecule segmentate în care blocurile dure şi moi sînt distribuite statistic în însăşi catena principală.

Metode de obţinere (v. şi *Copolimeri, bloc ~* şi *Copolimeri ai buladienei*). Căile de sinteză a **e.t.** comerciali sînt următoarele :

Bloc-copolimeri stiren-dienă, prin polimerizare anionică :

$$\text{Catalizatori de litiu} + S \rightarrow S{-}Li + B \text{ sau } I \rightarrow$$

$$S\text{-}B\text{-}Li \text{ sau } S{-}I{-}Li + S \rightarrow S{-}B{-}S \text{ sau } S{-}I{-}S$$

$$\xrightarrow[\text{cuplare}]{\text{Agent de}} (SB)_n \text{ sau } (SI)_n, \text{ unde } n = 2 \text{ sau } 4$$

Bloc-copolimer stiren-dienici hidrogenaţi :

$$S{-}B_{1,2}{-}S \xrightarrow[\text{Catalizator}]{H_2} S{-}EB{-}S$$

B = butadienă ; S = stiren ; I = izopren ; $B_{1,2}$ = bloc 1,2-polibutadienic ; EB = copolimer etenă-butenă.

Poliuretani, prin poliadiţie :

$$HO{-}R'{-}OH + \text{exces } OCN{-}R{-}NCO \rightarrow OCN{-}R{-}\left(\begin{array}{c} H\ O \qquad\qquad O\ H \\ |\ \| \qquad\qquad \|\ | \\ -N{-}C{-}O{-}R'{-}O{-}C{-}N{-}R{-} \end{array}\right)_x NCO \xrightarrow[HO-R''-OH]{\text{Izocianat}}$$

$$\xrightarrow[HO-R''-OH]{\text{Izocianat}} -\Big[-\underbrace{\left(\begin{array}{c} H\ O \qquad\qquad O\ H \\ |\ \| \qquad\qquad \|\ | \\ -N{-}C{-}O{-}R'{-}O{-}C{-}N{-}R{-} \end{array}\right)_x}_{\text{Bloc moale}} \underbrace{\left(\begin{array}{c} H\ O \qquad\qquad O\ H \\ |\ \| \qquad\qquad \|\ | \\ -N{-}C{-}O{-}R''{-}O{-}C{-}N{-}R \end{array}\right)_y}_{\text{Bloc dur}} \Big]_z -$$

R' = poliester sau polieter alifatic cu catenă lungă ;
HO—R''—OH = un diol cu catenă scurtă, de exemplu 1,4-butandiol.

Compounduri de poliolefine :

$$PP + EPDM \text{ sau } EPR \xrightarrow[\text{intensă}]{\text{Amestecare}} \text{Compound poliolefinic}$$

Cauciucul poate fi uşor reticulat.

Copoliesteri, prin transesterificare :

$$CH_3O{-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}OCH_3 + HO{-}(CH_2)_4{-}OH + HO{-}R'{-}OH \xrightarrow{\text{catalizator}}$$

dimetiltereftalat — 1,4-butandiol — politetrametileneterglicol

$$\xrightarrow{\text{catalizator}} -[-\underbrace{(-O-R'-O-CO-C_6H_4-CO-)_x}_{\text{Bloc moale}}\underbrace{(-O-(CH_2)_4-O-CO-C_6H_4-CO)_y}_{\text{Bloc dur}}]_z-$$

1,2-*Polibutadienă sindiotactică :*

$$\text{Butadienă} \xrightarrow[\text{Ziegler}]{\text{Catalizator}} \text{1,2-polibutadienă sindiotactică}$$

Proprietăţi şi utilizări (v. tabelul 2). Datorită preţului mai scăzut în comparaţie cu ceilalţi **e.t.**, bloc-copolimerii stirenici cu butadienă şi izopren se produc în cantităţile cele mai mari. În R. S. România bloc-copolimerii butadien-stirenici liniari şi stelaţi se produc, pe baza unor tehnologii originale elaborate de către ICECHIM Secţia Elastomeri, sub denumirea comercială Eltar-L, respectiv Eltar-S. Aplicaţiile cele mai importante ale acestor **e.t.** sînt următoarele : tălpi pentru încălţăminte, adezivi, în industria de automobile, înnobilarea bitumurilor, compoundare cu alţi plastomeri (polistiren şi poliolefine) pentru îmbunătăţirea rezistenţei la şoc a acestora, obţinerea polistirenului supersoc, acoperiri de cabluri. Datorită faptului că aceşti bloc-copolimeri pot fi extinşi în mare măsură cu uleiuri, răşini şi materiale de umplutură fac ca aceşti **e.t.** să fie competitivi chiar cu produşi foarte obişnuiţi pentru industria de încălţăminte, cum este de exemplu policlorura de vinil. Una din aplicaţiile cele mai interesante ale acestor **e.t.** constă în utilizarea lor ca termoadezivi şi adezivi de contact pentru benzi şi etichete. Adezivii de contact convenţionali se obţin utilizînd o soluţie de acoperire care conţine cauciuc natural, răşini cu proprietăţi adezive şi solvenţi organici. Pentru evaporarea solventului este necesar să se recurgă la procesul energo-intensiv de uscare. Termoadezivii de contact pe bază de **e.t.** sînt mult mai eficienţi din punct de vedere energetic pentru că nu conţin solvenţi. De asemenea nu apar nici probleme legate de vaporii de solvenţi. Pentru utilizări care necesită rezistenţă ridicată la oxidare şi la ozon la temperaturi mai ridicate pentru perioade de timp mai îndelungate, cum este cazul părţilor componente pentru automobile şi acoperirea cablurilor, se recomandă amestecurile pe bază de bloc-copolimeri saturaţi (saturare realizată prin hidrogenarea blocului polidienic). Bloc-copolimerii stiren-dienici se pot utiliza pînă la temperaturi de max. 95°C, de asemenea aceştia nu rezistă la solvenţi alifatici şi aromatici. Bloc-copolimerii S-EB-S se compoundează adesea cu poliolefine termoplastice, iar aceste compounduri prezintă o mai bună rezistenţă termică şi la solvenţi decît majoritatea compoundurilor pe bază de bloc-copolimeri dienici. Compoundurile pe bază de S-EB-S şi poliolefine rezistă fără deformare la temperatura de coacere la care se supun acoperirile pentru automobile şi pot rezista uneori şi la expunerea la solvenţi la fel ca şi compoundurile pe bază de PP şi EPDM. Poliuretanii termoplastici ocupă locul al doilea în ceea ce priveşte cantităţile produse şi utilizările. Datorită unei rezistenţe bune la abraziune, la solvenţii hidrocarbonaţi şi stabilităţii la oxidare, aceşti **e.t.** cunosc o întreagă gamă de utilizări, ca : acoperiri, părţi componente pentru automobile, adezivi, în industria cablurilor şi industria de încălţăminte. Poliuretanii pe bază de poliesteri sînt mai ieftini decît poliuretanii pe bază de polieteri şi prezintă o mai bună rezistenţă faţă de degradarea oxidativă şi o mai

Tabelul 2

Elastomeri termoplastici de importanţă comercială

Tipul de ETP	Faza dură	Faza moale	Domeniul de duritate	Avantaje	Domenii de utilizare
Bloc-copolimeri stiren-dienici: SBS, SIS, $(SB)_n$, $(SI)_n$	Polistiren	Polibutadienă Poliizopren	35—95°ShA	Se pot dilua cu cantităţi importante de uleiuri, răşini, materiale de umplutură şi răşini cu proprietăţi adezive. Flexibilitate la temperaturi scăzute	Încălţăminte, adezivi de contact, îmbunătăţirea rezistenţei la şoc a altor plastomeri (prin compoundare), obiecte injectate şi extruse, înnobilarea bitumurilor
S—EB—S	Polistiren	Copolimer etenă-butenă	35—95°ShA	Stabilitate oxidativă. Unele avantaje faţă de ETP cu blocul central nesaturat	Părţi componente pentru automobile, adezivi, acoperiri de cabluri, modificatori de şoc
Poliuretani Poliuretani poliesterici Poliuretani polieterici	Bloc carbamat-izocianat diol Bloc diolic scurt	Bloc poliolic cu catenă lungă Bloc poliolic cu catenă lungă	80°ShA—65°ShD	Rezistenţă bună la uzură, la abraziune, la solvenţi hidrocarbonaţi, stabilitate oxidativă Poliuretanii polieterici au o stabilitate hidrolitică mai bună decît cei pe bază de poliesteri	Acoperiri, articole generale injectate, furtunuri, părţi componente pentru automobile, adezivi, încălţăminte
Compounduri poliolefine PP/EPDM, EPR	Polipropenă	EPDM EPR	55—95°ShA	Stabilitate oxidativă, flexibilitate la temperaturi scăzute	Industria de automobile, acoperiri de cabluri, modificatori de şoc, articole injectate de uz general
Copoliesteri	Poliester cristalin	Polieter amorf cu catenă lungă (politetrametilenglicol-eter)	92°ShA—72°ShD	Rezistenţă la solvenţi hidrocarbonaţi, temperaturi ridicate de utilizare, rezistenţă la abraziune	Acoperiri de cabluri, furtunuri, părţi componente pentru automobile, articole sportive, încălţăminte
1,2-Polibutadienă	1,2-Polibutadienă cristalină	1,2-Polibutadienă amorfă	92°ShA	Transparenţă, posibilitate de diluare cu răşini şi materiale de umplutură, rezistenţă la ozon	Filme (pelicule), încălţăminte, tuburi, articole vulcanizate

bună stabilitate la temperaturile ridicate de prelucrare. În schimb, pentru utilizări care necesită o rezistenţă mai ridicată la hidroliză şi flexibilitate la temperaturi scăzute, se recomandă poliuretanii pe bază de polieteri. Utilizările e.t. poliuretanici sînt limitate de slaba rezistenţă a acestora faţă de acizii tari şi solvenţii oxigenaţi cum sînt cetonele. Compoundurile pe bază de poliolefine ocupă locul al treilea ca importanţă în rîndul e.t. şi cunosc o dezvoltare rapidă. Datorită faptului că în compoziţia lor intră polipropilena şi cauciucurile EPDM relativ ieftine, aceste compounduri cu proprietăţi de e.t. sînt mai ieftine decît poliuretanii. Aceste compounduri sînt comparabile ca preţ şi ca proprietăţi cu compoundurile pe bază de S-EB-S. Compoundurile poliolefinice se caracterizează atît printr-o bună stabilitate oxidativă, cît şi flexibilitate la temperaturi scăzute; în consecinţă acest tip de e.t. se utilizează cu succes în industria de automobile, în industria cablurilor şi pentru obţinerea articolelor de uz general prin injecţie. Limitările sînt aceleaşi ca şi în cazul compoundurilor pe bază de S-EB-S, şi anume rezistenţa la solvenţi hidrocarbonaţi. Compoundurile cu durităţile mai ridicate sînt în general rezistenţi faţă de solvenţi (expuneri de scurtă durată) decît cele cu duritatea mai scăzută. Copoliesterii se situează pe locul patru ca volum în ierarhia e.t. Ca şi e.t. poliuretanici şi copoliesterii se caracterizează prin durităţi mari, rezistenţă bună la solvenţi hidrocarbonaţi şi la abraziune. De asemenea, aceşti e.t. prezintă o bună comportare la temperaturi joase şi ridicate. Preţul lor este comparabil cu cel al e.t. poliuretanici. Se utilizează în general pentru aplicaţii de înalte performanţe în industria sîrmei şi a cablurilor, confecţionarea de furtunuri, părţi componente pentru automobile şi articole de uz general obţinute prin injecţie. Pulberile din acest e.t. permit prelucrarea prin procedeul turnării centrifugale şi realizarea acoperirilor în strat fluidizat. Limitările în utilizare se datorează rezistenţei mai slabe la acizi minerali tari, la unii solvenţi cloruraţi, la fenoli şi la cresoli. 1,2-Polibutadiena constituie o clasă relativ nouă de e.t. Se utilizează cu precădere în industria de încălţăminte şi sub formă de pelicule transparente pentru ambalare în industria alimentară. Acest e.t. are o bună rezistenţă la ozon, fapt explicabil prin nesaturarea redusă a catenei principale.

Limitările sînt aceleaşi ca şi la bloc-copolimerii butadien-stirenici şi anume lipsa rezistenţei la solvenţi hidrocarbonaţi şi temperaturi maxime de utilizare relativ coborîte (circa 70°C). Au fost cercetaţi destul de intens şi alţi e.t. Totuşi, aceştia nu au ajuns să fie produşi la scară industrială datorită proprietăţilor sau din motive economice. Se pot menţiona ca exemple EPM sulfonat, EPDM grefat cu pivalolactonă, copolimeri statistici policarbonat-siloxan, bloc-copolimeri α-metilstiren-siloxan, *trans*-1,4-poliizopren şi polietilenă grefată pe butil-cauciuc. În prezent unii dintre aceşti e.t. se produc în cantităţi limitate, însă se utilizează numai în scopuri cu totul speciale.
V. şi *Copolimeri, bloc ~*.

Bibl.: Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, N. Y., 1978; Brydson, J. A., *Rubber Chemistry*, Applied Science Publ., London, 1978; P. Dreyfuss, L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 3 (1980), p. 728.

ELECTRET, dielectric care păstrează timp îndelungat după electrizare sarcina electrică (analog magnetului permanent). Pentru obţinerea e., materialul necesar, de exemplu amestecul de ceară cu bitum, se topeşte şi apoi este lăsat să se răcească într-un cîmp electric constant; după răcire placa solidificată obţinută constituie un e., care poate păstra pe cîte o faţă sarcina electrică de semn opus, fără să se modifice sensibil, cîţiva ani (metodă de obţinere elaborată în anul 1922 de fizicianul japonez M. Iaguti). Prin topire, structura polarizată a dielectricului se distruge şi e. se descarcă. Tăierea e. pe linia neutră din punct de vedere electric duce la obţinerea a doi e. (similar cu magneţii). Umezeala sau iradierea cu raze Roentgen duc la slăbirea încărcării electrice, care însă se restabileşte după uscare sau oprirea acţiunii radiaţiilor. Au fost puse la punct şi metode pentru obţinerea e. fără încălzire, dar aceştia sînt mai puţin stabili. E. sînt utilizaţi în aparatura electrică de măsură (electrometre, voltmetre electronice ş.a.), în cea destinată telefoniei, în electronică etc.

ELECTROCATALIZĂ, fenomen specific interfeţei electrodice şi, în sens restrîns, efect de accelerare exercitat de materialul electrodic asupra transferului de sarcină heterogen, în condiţii standard. Căderea de potenţial de la interfaţa electrodică constituie un grad de libertate suplimentar şi distinctiv în comparaţie cu fenomenul de cataliză şi justifică denumirea ce i s-a acordat. Potenţialul de electrod este un parametru ce influenţează cinetica proceselor de transfer de sarcină. Astfel, variaţii ale potenţialului de electrod într-un domeniu restrîns (~0,4 V) permit exaltarea vitezei de reacţie (de la 3 la 10 ordine de mărime!), ceea ce depăşeşte net posibilităţile normale ale proceselor chimice, unde, în condiţii izoterme, modificări ale vitezei de reacţie sînt posibile prin variaţii de concentraţie sau, pentru reactanţi gazoşi prin schimbări de presiune. Apoi, creşteri (izoterme) cu ~1 V ale suprapotenţialului de electrod (v. *Suprapotenţial*) se traduc prin scăderi ale energiei de activare de la ~80 kJ/mol la numai jumătate din această valoare, ceea ce echivalează, în reacţiile chimice, cu ridicarea temperaturii de reacţie cu ~300°C. Să reţinem că principala deosebire dintre cataliza chimică heterogenă şi e. rezidă tocmai în transferul de sarcină heterogen prezent în cazul celei din urmă şi că acesta, alături de starea electrizată a interfeţei, caracterizează şi distinge deplin fenomenul de e. de cataliza heterogenă. E. îi sînt specifice etape de adsorbţie în cîmp electric (electrosorbţie, v. *Electrosorbţie*), caracterizate printr-o energetică net distinctă de energetica adsorbţiei de la interfaţa solid-gaz; în electrosorbţie îşi dispută întîietatea speciile reactante/intermediare/produşi de reacţie cu moleculele (de solvent) care solvatează interfaţa electrodică. Fenomenul electrosorbţiei a fost luat în consideraţie la efectele electrocatalitice pe diverse materiale şi la tratarea teoretică a e. S-a arătat (Horiuti şi Polanyi) dependenţa energiei de activare a transferului de sarcină, la interfaţa electrodică, de entalpia de adsorbţie a reactanţilor şi a produşilor de reacţie, în etapa determinantă de viteză. Reprezentînd grafic logaritmul vitezei de reacţie (lg *i*) în funcţie de entalpia liberă de adsorbţie (electrosorbţie), se obţin curbe vulcan, unde maximul corespunde unor fracţii de acoperire cuprinse între 0,1 şi 0,9. Fig. 1 reprezintă o situaţie corespunzătoare unui proces în

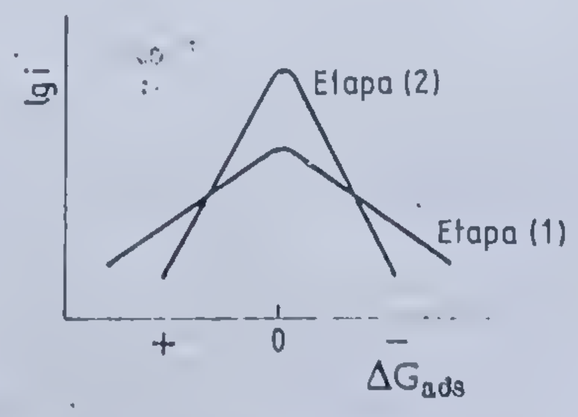


Fig. 1. Relaţia vulcan dintre logaritmul vitezei de reacţie şi ΔG_{ads}.

două etape competitive:

$$A^+ + e^- \rightarrow A_{ads} \quad (1)$$

$$2A_{ads} \rightarrow A_2; \quad (2)$$

vitezele de reacţie vor fi controlate de etapa (1), pentru valori nu mult depărtate de zero ale ΔG_{ads} şi, dimpotrivă, de etapa (2), la valori extreme ale ΔG_{ads}. Tratarea modernă a e. are la bază mecanica ondulatorie; ea este însă restrînsă la reacţii mai simple, cum ar fi reacţia electrodului de hidrogen şi reacţia electrodului de oxigen. Interpretările şi legităţile sînt mai lacunare la reacţiile mai complexe. Date referitoare la acestea vor fi furnizate în secţiunea următoare. Aici trebuie menţionat faptul că înlocuirea din 1970 a anozilor de grafit din industria clorosodică reprezintă un succes al cercetărilor referitoare la efectele electrocatalitice privind descărcarea ionului Cl^-. Electrozii cu dimensiuni stabile, puşi la punct după cercetări care au durat un deceniu şi jumătate, au la bază titanul, TiO_2 şi RuO_2. Pe lîngă un optim electrocatalitic (suprapotenţial de descărcare minim), anozii cu dimensiuni stabile (ADS) manifestă şi excepţională rezistenţă anticorozivă.

Rolul e. în conversia electrochimică a energiei

Importanţa materialului electrodic în fixarea vitezei şi a mecanismului reacţiilor de electrod a fost sesizată încă în a doua jumătate a secolului trecut, în legătură cu prepararea electrochimică a unor substanţe organice (electrosinteza organică). Implicaţiile e. în conversia electrochimică a energiei au fost înţelese de-abia în perioada corespunzătoare cercetărilor care au condus la elaborarea pilelor de combustie H_2-O_2, destinate programelor spaţiale Gemini şi Apollo. În această perioadă (în special din deceniul al şaselea şi pînă azi), s-au pus bazele teoretice ale fenomenului, s-au surprins o serie de legităţi şi s-a ieşit din empirismul care marcase perioada de debut, chiar dacă primele încercări de abordare fundamentală se semnalează încă în deceniul al 4-lea. Standardizarea condiţiilor de testare se referă la potenţialul la care se efectuează măsurătorile sau la tipul de reacţie de electrod. În ceea ce priveşte potenţialul, s-au recomandat: potenţialul

Limitările sînt aceleaşi ca şi la bloc-copolimerii butadien-stirenici şi anume lipsa rezistenţei la solvenţi hidrocarbonaţi şi temperaturi maxime de utilizare relativ coborîte (circa 70°C). Au fost cercetaţi destul de intens şi alţi e.t. Totuşi, aceştia nu au ajuns să fie produşi la scară industrială datorită proprietăţilor sau din motive economice. Se pot menţiona ca exemple EPM sulfonat, EPDM grefat cu pivalolactonă, copolimeri statistici policarbonat-siloxan, bloc-copolimeri α-metilstiren-siloxan, *trans*-1,4-pollizopren şi polietilenă grefată pe butil-cauciuc. În prezent unii dintre aceşti e.t. se produc în cantităţi limitate, însă se utilizează numai în scopuri cu totul speciale.
V. şi *Copolimeri, bloc ~*.

Bibl.: Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, N. Y., 1978; Brydson, J. A., *Rubber Chemistry*, Applied Science Publ., London, 1978; P. Dreyfuss, L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 3 (1980), p. 728.

ELECTRET, dielectric care păstrează timp îndelungat după electrizare sarcina electrică (analog magnetului permanent). Pentru obţinerea e., materialul necesar, de exemplu amestecul de ceară cu bitum, se topeşte şi apoi este lăsat să se răcească într-un cîmp electric constant; după răcire placa solidificată obţinută constituie un e., care poate păstra pe cîte o faţă sarcina electrică de semn opus, fără să se modifice sensibil, cîţiva ani (metodă de obţinere elaborată în anul 1922 de fizicianul japonez M. Iaguti). Prin topire, structura polarizată a dielectricului se distruge şi e. se descarcă. Tăierea e. pe linia neutră din punct de vedere electric duce la obţinerea a doi e. (similar cu magneţii). Umezeala sau iradierea cu raze Roentgen duc la slăbirea încărcării electrice, care însă se restabileşte după uscare sau oprirea acţiunii radiaţiilor. Au fost puse la punct şi metode pentru obţinerea e. fără încălzire, dar aceştia sînt mai puţin stabili. E. sînt utilizaţi în aparatura electrică de măsură (electrometre, voltmetre electronice ş.a.), în cea destinată telefoniei, în electronică etc.

ELECTROCATALIZĂ, fenomen specific interfeţei electrodice şi, în sens restrîns, efect de accelerare exercitat de materialul electrodic asupra transferului de sarcină heterogen, în condiţii standard. Căderea de potenţial de la interfaţa electrodică constituie un grad de libertate suplimentar şi distinctiv în comparaţie cu fenomenul de cataliză şi justifică denumirea ce i s-a acordat. Potenţialul de electrod este un parametru ce influenţează cinetica proceselor de transfer de sarcină. Astfel, variaţii ale potenţialului de electrod într-un domeniu restrîns (~0,4 V) permit exaltarea vitezei de reacţie (de la 3 la 10 ordine de mărime!), ceea ce depăşeşte net posibilităţile normale ale proceselor chimice, unde, în condiţii izoterme, modificări ale vitezei de reacţie sînt posibile prin variaţii de concentraţie sau, pentru reactanţi gazoşi prin schimbări de presiune. Apoi, creşteri (izoterme) cu ~1 V ale suprapotenţialului de electrod (v. *Suprapotenţial*) se traduc prin scăderi ale energiei de activare de la ~80 kJ/mol la numai jumătate din această valoare, ceea ce echivalează, în reacţiile chimice, cu ridicarea temperaturii de reacţie cu ~300°C. Să reţinem că principala deosebire dintre cataliza chimică heterogenă şi e. rezidă tocmai în transferul de sarcină heterogen prezent în cazul celei din urmă şi că acesta, alături de starea electrizată a interfeţei, caracterizează şi distinge deplin fenomenul de e. de cataliza heterogenă. E. îi sînt specifice etape de adsorbţie în cîmp electric (electrosorbţie, v. *Electrosorbţie*), caracterizate printr-o energetică net distinctă de energetica adsorbţiei de la interfaţa solid-gaz; în electrosorbţie îşi dispută întîietatea speciile reactante/intermediare/produşi de reacţie cu moleculele (de solvent) care solvatează interfaţa electrodică. Fenomenul electrosorbţiei a fost luat în consideraţie la efectele electrocatalitice pe diverse materiale şi la tratarea teoretică a e. S-a arătat (Horiuti şi Polanyi) dependenţa energiei de activare a transferului de sarcină, la interfaţa electrodică, de entalpia de adsorbţie a reactanţilor şi a produşilor de reacţie, în etapa determinantă de viteză. Reprezentînd grafic logaritmul vitezei de reacţie (lg *i*) în funcţie de entalpia liberă de adsorbţie (electrosorbţie), se obţin curbe vulcan, unde maximul corespunde unor fracţii de acoperire cuprinse între 0,1 şi 0,9. Fig. 1 reprezintă o situaţie corespunzătoare unui proces în

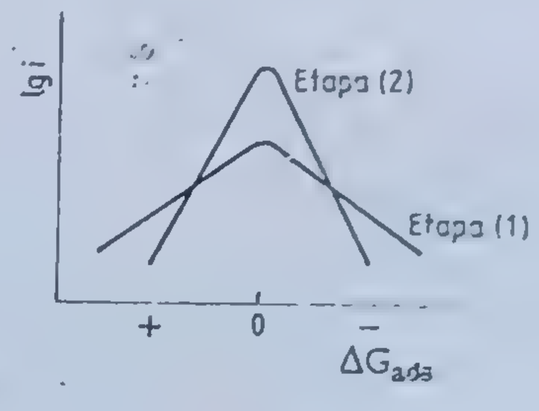


Fig. 1. Relaţia vulcan dintre logaritmul vitezei de reacţie şi ΔG_{ads}.

două etape competitive:

$$A^+ + e^- \rightarrow A_{ads} \quad (1)$$

$$2A_{ads} \rightarrow A_2; \quad (2)$$

vitezele de reacţie vor fi controlate de etapa (1), pentru valori nu mult depărtate de zero ale ΔG_{ads} şi, dimpotrivă, de etapa (2), la valori extreme ale ΔG_{ads}. Tratarea modernă a e. are la bază mecanica ondulatorie; ea este însă restrînsă la reacţii mai simple, cum ar fi reacţia electrodului de hidrogen şi reacţia electrodului de oxigen. Interpretările şi legităţile sînt mai lacunare la reacţiile mai complexe. Date referitoare la acestea vor fi furnizate în secţiunea următoare. Aici trebuie menţionat faptul că înlocuirea din 1970 a anozilor de grafit din industria clorosodică reprezintă un succes al cercetărilor referitoare la efectele electrocatalitice privind descărcarea ionului Cl^-. Electrozii cu dimensiuni stabile, puşi la punct după cercetări care au durat un deceniu şi jumătate, au la bază titanul, TiO_2 şi RuO_2. Pe lîngă un optim electrocatalitic (suprapotenţial de descărcare minim), anozii cu dimensiuni stabile (ADS) manifestă şi excepţională rezistenţă anticorozivă.

Rolul e. în conversia electrochimică a energiei

Importanţa materialului electrodic în fixarea vitezei şi a mecanismului reacţiilor de electrod a fost sesizată încă în a doua jumătate a secolului trecut, în legătură cu prepararea electrochimică a unor substanţe organice (electrosinteza organică). Implicaţiile e. în conversia electrochimică a energiei au fost înţelese de-abia în perioada corespunzătoare cercetărilor care au condus la elaborarea pilelor de combustie $H_2—O_2$, destinate programelor spaţiale Gemini şi Apollo. În această perioadă (în special din deceniul al şaselea şi pînă azi), s-au pus bazele teoretice ale fenomenului, s-au surprins o serie de legităţi şi s-a ieşit din empirismul care marcase perioada de debut, chiar dacă primele încercări de abordare fundamentală se semnalează încă în deceniul al 4-lea. Standardizarea condiţiilor de testare se referă la potenţialul la care se efectuează măsurătorile sau la tipul de reacţie de electrod. În ceea ce priveşte potenţialul, s-au recomandat: potenţialul

încărcării nule (v. *Potențialul încărcării nule*), potențialul adsorbției maxime (v. *Potențialul adsorbției maxime*) și potențialul reversibil de echilibru. Acesta din urmă este mai des citat și pare preferabil celorlalte, deoarece stă la baza definiției densității de curent de schimb, i_0, care constituie, la rîndul său, un criteriu cantitativ al e. Alegerea reacției-test (a reacției standard) pune, și ea, unele probleme, deoarece atît reacțiile anodice cît și cele catodice sînt însoțite de o serie de perturbații generate de cauze specifice. Bunăoară, reacțiile anodice sînt grevate de degradarea corozivă și/sau de formarea unor oxizi superficiali. Prezența coroziunii este însoțită de pierderi de substanțe, iar formarea oxizilor superficiali modifică aria superficială, izolează centrele electrocatalitic active și alterează proprietățile electronice ale suprafeței metalului; efectul este cu atît mai pronunțat cu cît gradul de diviziune al materialului este mai avansat. Nu trebuie ignorată instabilitatea metalului electrodic fin divizat la polarizări anodice, cînd, de exemplu, cristalele de platină sinterizează. Trebuie reținut că, în general, electrocatalizorii suportați sînt mai rezistenți la sinterizare decît cei care nu sînt depuși pe un suport oarecare. Referitor la oxidarea hidrogenului, deseori, controlul difuziv datorat tortuozității porilor (electrod poros) intervine perturbator, disimulînd caracteristicile electrocatalitice. Reacția de reducere a hidrogenului este mult mai comodă, recomandîndu-se pentru testarea electrocatalizorilor, dar reacția de reducere a oxigenului este limitată de transportul masic, cu excepția densităților de curent mici sau a regimului de convecție forțată (agitarea energică a soluției). Solubilitatea mare a hidrogenului în multe metale alterează suprafața metalului, a cărui comportare se datorează mai degrabă unor hidruri, avînd proprietăți electronice diferite de ale metalului. **E.** este strîns legată de suprapotențialul sau de supratensiunea de activare : cu cît efectele electrocatalitice sînt mai pronunțate, cu atît suprapotențialul de activare este mai redus. Electrocatalizorii se clasifică după natura chimică (metale și nemetale), monofazici sau polifazici (dispersi) și după numărul componenților (mono- și policomponenți). De exemplu, platina lucioasă constituie un electrocatalizor metalic, monofazic și monocomponent, pe cînd pulberea de borură de cupru este un electrocatalizor nemetalic, dispers și bicomponent.

Electrocatalizori metalici monofazici

Metalele sau aliajele acestora, avînd suprafața lucioasă, constituie acest tip de electrocatalizori, dar datele din literatură trebuie abordate cu circumspecție, deoarece nu întotdeauna se iau măsurile de precauție pentru purificarea sistemelor studiate (preelectroliză, pretratare chimică sau termică etc.). Tabelul 1 conține date referitoare la oxidarea anodică a hidrogenului, în mediu acid și în mediu alcalin. La interpretarea datelor cinetice referitoare la oxidarea hidrogenului nu trebuie scăpată din vedere solubilitatea scăzută a hidrogenului în electroliți și variația fracției de acoperire 0_H pe diversele metale. Dacă la reacția catodică $\left(H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2\right)$, 0_H variază nesemnificativ cu suprapotențialul, la oxidare, de exemplu, pe platină, 0_H este cuprins între limitele sale extreme : 1 în preajma potențialului de echilibru și zero la ~250 mV/EIIN. De aceea, pentru compararea rezultatelor, se poate recurge la normalizarea datelor la $0_H = 1$. Proprietățile electrosorbtive ale hidrogenului și ale altor reactanți/intermediari depind de natura metalului și de compoziția electrolitului. De exemplu, hidrogenul este ușor adsorbit pe metalele tranziționale ale blocului *d*; în particular, pentru seria metalelor platinice, în mediu acid, entalpia liberă de adsorbție $\Delta_{ads}G$ scade în ordinea : Pt> Pd> Rh> Ir> > Ru> Os. La metalele nenobile (Fe, Co, Ni ș.a.) determinările sînt jenate de coroziune sau pasivare. Dimpotrivă, la metalele de tip *sp*, electrosorbția este insignifiantă, deoarece energia de disociere a moleculei H_2 este de vreo două ori mai mare decît energia legăturii M—H; de aceea, 0_H rareori atinge 0,05, fiind, de cele mai multe ori, mai mică decît 0,01 (Au, Cu, Ag). Dacă se urmărește variația densității de curent de schimb în funcție de energia legăturii M—H, se constată două genuri de metale : pe de-o parte metalele platinice, pe care suprapotențialul de descărcare a ionilor H_3O^+ este mic sau mijlociu și, pe de altă parte, metalele caracterizate prin suprapotențiale mari (fig. 2). Soluția de electrolit

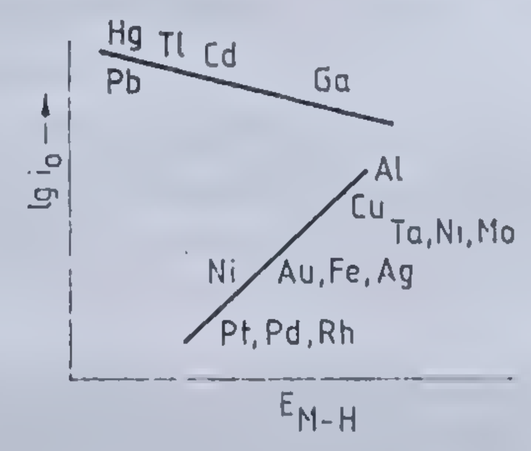


Fig. 2. Variația activității electrocatalitice ($-\lg i_0$) în funcție de energia legăturii M—H, la reacția de descărcare a ionilor H_3O^+. Metalele se grupează în două categorii distincte.

influențează reacția prin adsorbția specifică a unor anioni și prin efectul *p*H-ului asupra fracției de acoperire 0_H. Referitor la *p*H, efectele nu sînt identice, deoarece, de exemplu, pe metalele platinice $d0/dpH = 0$, pe cînd pe aur derivata este diferită de zero. Efectele electrocatalitice observate la descărcarea sau activarea (reducerea) oxigenului sînt mai greu de surprins, din cauza numărului mai mare de electroni

Tabelul 1

Activitatea electrocatalitică a unor metale (în stare lucioasă) la oxidarea hidrogenului

Metal	Mediu acid Electrolit	$-\lg i_0^*$	Metal	Mediu alcalin	$-\lg i_0^*$
Pt	H_2SO_4,aq 1 și 2*N*	2,6—3,1	Pt	NaOH 0,1—1*N*	3,4—4,17
Ir	H_2SO_4,aq 1*N*	2,7	Pd	NaOH 0,1*N*	3,6
Pd	„	2,80—3,2	Rh	„	4,0—4,85
Rh	„	3,2—3,8	Ni	NaOH 0,1—1*N*	5,03—6,4
Au	„	4,4—5,8	Au	NaOH 0,1*N*	5,4
			Fe	NaOH 0,2*N*	5,82

* (i_0 în A/cm²)

($z = 4$) implicați în reacția de transfer, a potențialului puternic pozitiv (la oxidare), ce antrenează alterarea suprafeței metalului și a numărului mare de etape în care se rezolvă mecanismul reacției, în ambele sensuri. Este vrednică de menționat relația de tip vulcan, observată la oxidarea sau reducerea unor compuși organici. (Reacția se poate exploata în pile de combustie alimentate, de exemplu, cu hidrocarburi nesaturate, cum ar fi etena (fig. 3).) Maximul curbei demon-

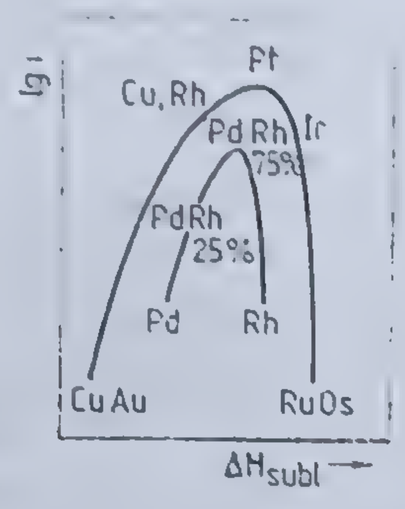


Fig. 3. Relația vulcan la efectul electrocatalitic al oxidării etenei.

strează competiția dintre adsorbția etenei și a radicalului OH (intermediar) pe electrodul metalic; până la maxim creșterea energiei de sublimare a electrocatalizorului (înscrisă pe abscisă) favorizează, în principal, adsorbția etenei; după maxim competiția este cîștigată de radicalii OH, adsorbiți preferențial, în detrimentul etenei.

Electrocatalizori nemetalici

Utilizați în cercetare și în practica industrială, de multă vreme, electrozii de grafit, de diverse varietăți, și cei de siliciu și germaniu, au totuși o arie restrînsă de validare, din cauza efectelor de oxidare anodică, urmată de dizolvare (carbonul) și de reducere catodică la silani și germani (siliciu și germaniu). Grafitul este prezent în pila Leclanché, convențională, iar cărbunele, sub formă de negru de fum, este prezent, ca adaos electronic conductor, într-o serie de pile galvanice neconvenționale. Oxizii de Ni și Mn sînt bine cunoscuți prin pilele secundare alcaline Ni—Fe și Ni—Cd și respectiv pila Leclanché. Lor li se adaugă o mulțime de compuși neoxidici, cum ar fi carburile, borurile ș.a. (v. tabelul 2), precum și semiconductorii organici (ftalocianine, fenotiazine etc.). Aceștia din urmă ar putea prezenta interes, pe lîngă pilele de combustie (electrodul de oxigen) și pentru conversia fotoelectrochimică. Rezistența anticorozivă a acestor materiale nu este uniformă, iar proprietățile conductoare variază, și ele, de la o specie la alta. Se consideră că dacă în siliciuri, avînd rezistență anticorozivă apreciabilă, s-ar putea induce conducția electronică, s-ar putea obține materiale anodice atractive din punct de vedere electrocatalitic. Proprietățile electroconductoare s-ar putea conferi prin adiționarea de metale prețioase, oxizi ai lor, oxizi de titan sau chiar argon. O serie de carburi, boruri sau siliciuri prezintă bune proprietăți ca suporți pentru electrocatalizorii dispersi. Oxizi de tip perovskit (ABO_3) au fost studiați și utilizați la reducerea sau oxidarea oxigenului; A reprezintă un cation metalic voluminos, iar B unul avînd volum mic. Bronzurile de wolfram constituie exemple de acest gen. Structura perovskitică se întîlnește și la oxizii complecși de tipul $A(B'_xB''_y)O_3$, unde $x + y = 1$; B' și B'' sînt metale, aflate în stări de oxidare diferite. Perovskiții $A(B'_{0,5}B''_{0,5})O_3$, unde A = Li, Co, Ca, Sr, Ba, La, Tl, Pb și Bi, B' = V, Vr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir și Pt, iar B'' = Ti, Zr, Sn, Hf, V, Nb, Ta, No, W, au fost selecționați pentru rezistența anticorozivă conferită de componentul B'' și calitățile catalitice ale metalelor B' și testați în pile de combustie; au dovedit proprietăți electroconductoare modeste, dar bună rezistență anticorozivă.

Electrocatalizori dispersi

Electrocatalizorii dispersi pot fi utilizați în două variante, și anume: liberi sau suportați. Majoritatea cercetărilor se referă la dispersii metalice și mediu de reacție apos. Dispersiile care depășesc 20 m^2/g și au dimensiunea medie a cristalelor < 140 Å prezintă interes tehnologic pentru conversia electrochimică a energiei. Deseori, suportul este carbonul, grafitic sau poros (cărbune activ). Cel grafitic se bucură de proprietăți electronice conductoare superioare ($\rho = 10^{-1}\ \Omega \cdot cm$ în planurile hexagonale și $10^{-2}\ \Omega \cdot cm$, între planuri) față de cărbunele activ, care, comprimat la 10 atm, are o rezistivitate de $0{,}1-1\ \Omega \cdot cm$. Oxizii superficiali influențează puternic proprietățile suprafeței și reacțiile electrochimice care au loc pe ea. Negrul de fum, în electroliți apoși, la potențiale de peste 1 V/EHN, se oxidează la CO_2, ceea ce restrînge aria lui de aplicare. Tratamentele termice ale carbonului și o grafitizare corespunzătoare conferă stabilitate suportului și extind limita de stabilitate din zona potențialelor anodice. Prin suportare, calitățile electrocatalitice ale dispersiilor se modifică, din cauza interacțiunilor dintre suport și electrocatalizor. Astfel, platina suportată pe cărbune manifestă efecte electrocatalitice diminuate față de metalul dispers pur, probabil, din cauza interacțiunii electronice, soldată cu micșorarea numărului de electroni nîmperecheați. Dimpotrivă, dacă platina este depusă pe WO_3 se constată, în medii apoase acide, un efect sinergetic la oxidarea sau reducerea hidrogenului. Prezența platinei în bronzurile de wolfram are efecte electrocatalitice pozitive asupra reducerii oxigenului în mediu acid; viteza reacției crește cu puterea a 3-a a concentrației de platină din bronz. Explicația ar consta în difuzia superficială a intermediarilor dinspre platină spre bronz, soldată cu primenirea centrelor active (de platină) și deci cu micșorarea energiei de activare a electrosorbției oxigenului. Depunerea pe suport a dispersiilor se poate realiza pe diverse căi fizice sau chimice. În acest sens, pot fi menționate impregnarea, schimbul ionic — adsorbția, dispersarea coloidală, metoda lui Adam (topirea amestecului de nitrat alcalin și sare de metal nobil, cînd se obține oxid de metal nobil; spălarea sărurilor obținute în paralel, reducerea oxidului și obținerea unei dispersii metalice avînd suprafața specifică cuprinsă între zeci și sute de m^2/g); metoda Raney (alierea metalului sau aliajului electrocatalitic activ cu Al sau Zn și activarea ulterioară cu NaOH); descompunerea termică a unor săruri metalice; congelare-uscare, tehnică larg răspîndită în ceramică și metalurgie etc. Pentru caracterizarea dispersiilor electrocatalitice se recurge la metode întîlnite și la caracterizarea catalizorilor; adsorbția/electrosorbția, în variantă convențională (BET) sau neconvențională (voltametrie ciclică, culometrie, polarografie) ș.a., care oferă informații referitoare la suprafața specifică; fracție de acoperire și porozitate. Röntgenografia, microscopia electronică ș.a., clarifică parametrii structurali și de compoziție (la aliaje). Trasarea curbei de polarizare exprimă activitatea electrochimică. Activitatea electrocatalizorilor se poate determina și pe cale calorimetrică, măsurînd viteza de variație a temperaturii sistemului care conține reactanții și electrocatalizorul.

Aspecte legate de e. în electrosinteza organică

Avînd în vedere complexitatea reacțiilor la care participă specii organice, multiplele posibilități de formare a unor intermediari (radicali, radicali ionici, ioni), avînd viață mai mult sau mai puțin scurtă, fenomenul electrocatalitic trebuie considerat în alt context decît în cazul reacțiilor cu specii anorganice. De aceea, reacțiile electroorganice manifestă o selectivitate redusă și alegerea electrocatalizorului cu performanțe maxime este o sarcină mai dificilă. Dacă intermediarii mai reactivi nu părăsesc zona perielectrodică (Plan Helmholtz Exterior — PHE, v. *Strat dublu*), cei mai puțin reactivi reușesc să pătrundă în zona de volum a soluției, și pot fi angajați în reacții mai mult sau mai puțin dorite. Apoi, diversele specii se adsorb (electrosorb, v. *Electrosorbție*) în mod diferit la interfața electrodică, iar concentrațiile de

Tabelul 2

Cîteva clase de electrocatalizori nemetalici

Compusul	Electrolitul	Temperatura	Reacția	Tehnologia de elaborare	Informații despre rezistența anticorozivă. Domeniu explorat
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
1. Boruri					
CoB_2	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea H_2	Sinterizare	Informații calitative
CO_2B	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea CO	Liant teflon	Nedeterminată 0—1,2 V/EHN
Cr_3B_3	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informații cantitative, max. 1,0 V/EHN
CrB	H_2SO_4 0,05N		Redox ($Fe^{3+/2+}$)	Liant teflon	Nedeterminată
CrB_2	NaOH 20%		Descompunerea NaHg	Presare-sinterizare	Informații calitative
LaB_6	H_2SO_4 1M	20°C	Oxidarea H_2	Presare	Informații calitative
MoB_2	H_2SO_4 1M	20°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informații calitative
NbB_2	H_2SO_4 1M	75°C	Oxidarea H_2	Sinterizare cu teflon	Informații cantitative la 0,06 A și 200 mV/EHN
NiB	KOH 6N	80°C	Oxidarea H_2 și CH_3OH	Disc, sinterizat	Informații cantitative
			Reducerea O_2		
Ni_2B	KOH 8N	80°C	Oxidarea H_2	Depunere pe Ni	Nedeterminată
	KOH 8N	150°C	Oxidarea N_2H_4	Electrod ecran	—
Ni_4B_3	KOH 6N	80°C	Oxidarea H_2 și CH_3OH	Disc	Informații cantitative
TaB	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informații cantitative
TaB_2	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informații cantitative
	H_2SO_4 1M	25°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Informații cantitative
TiB_2	H_2SO_4 1M	25°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Informații cantitative
VB_2	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informații cantitative
WB_2	H_2SO_4 1M	20°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Informații calitative
ZrB_2	H_2SO_4 1M	20°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Informații cantitative
2. Carburi					
B_4C	KOH 2M	75°C	Oxidarea H_2	Lingou	Informații cantitative
Cr_3C_2	KOH 2M	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informații cantitative (300 mV/EHN)
MoC	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Informații cantitative
NbC	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Disc	Informații cantitative (600 mV/EHH)
NiC	H_2SO_4 0,1 M		Reducerea O_2	Bastoane	Nedeterminată
SiB_4C	H_2SO_4 2N	50°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Nedeterminată
SiC	H_2SO_4 2N	50°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Nedeterminată
	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Lingou	Informații cantitative
TaC	H_2SO_4 1M		Oxidarea H_2	Liant teflon	Informații cantitative
TiC	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Lingou	Informații cantitative (800 mV/EWN)
VC	H_2SO_4 0,1M		Reducerea O_2	Bastoane	Informații cantitative
WC	H_2SO_4 0,5M		Redox	Format de folie metalică	Informații cant. (potențial de descărcare a O_2)
	H_2SO_4 2M		Oxidare H_2		Nedeterminată
	H_2SO_4 2N	75°C	Oxidarea CO, HCO_2H, aldehide	Sinterizare	Nedeterminată
	H_2SO_4 3N	55°C	Pile de combustie	Liant teflon	Nedeterminată
ZrC	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Nedeterminată
3. Azoturi					
AlN	$Fe(CN)_6^{4-}$ 10^{-3}M		Redox	Bastoane	Nedeterminată
Cr_2N	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Lingou	Informații cant. (400 mV/EHN)
HfN	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Lingou	Informații cantitative (500 mV/EHN)

Tabelul 2 (continuare)

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
MoN	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Informaţii calitative
NbN	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Lingou	Informaţii cantitative (270 mV/EHN)
TaN	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informaţii cantitative
TiN	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Lingou	Informaţii cantitative (770 mV/EHN)
VN	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informaţii cantitative (100 mV/EHN)
ZrN	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informaţii cantitative (200 mV/EHN)
4. Siliciuri					
$CoSi_2$	KOH 2N	50°C	Oxidarea H_2	Liant teflon	Nedeterminată
$CrSi_2$	KOH 2M	75°C	Reducerea O_2	Liant teflon	Informaţii cantitative (500 mV/EHN)
$FeSi_2$	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea O_2	Liant teflon	Nedeterminată
$MnSi_2$	$Fe(CN)_6^{4-}10^{-3}M$		Redox	Bastoane	Nedeterminată
$MoSi_2$	H_2SO_4 0,05 N		Redox	Bastoane	Nedeterminată
$NbSi_2$	H_2SO_4 2N		Oxidarea H_2	Liant teflon	Nedeterminată
NiSi	NaOH 1M + $NaClO_4$ 1M		Reducerea O_2	Liant teflon	—
			Oxidarea H_2	Sinterizare	Informaţii cantitative (600 mV/EHN)
$TiSi_2$	H_2SO_4 1M	50°C	Oxidarea H_2 şi CH_3OH	Liant teflon	Informaţii cantitative
Ti_5Si_3	KOH 2N	75°C	Reducerea O_2	Sinterizare	Nedeterminată
VSi	H_2SO_4 2N	20°C	Oxidarea H_2	Sinterizare	Informaţii cantitative
WSi_2	H_2SO_4	25°C	Oxidarea H_2, CH_3OH	Liant teflon	Informaţii cantitative
$ZrSi_2$	KOH 2N	75°C	Reducere O_2	Liant teflon	Informaţii cantitative
5. Sulfuri					
CdS	KCl 1M		Fotoelectrochimic	Liant teflon	Nedeterminată
Ni_2S_2	KOH 6N	75°C	Oxidarea CO	Liant teflon	Nedeterminată
MoS	KOH 2N	60°C	Oxidarea H_2, CO	Presare, adaos termoplastic şi carbon	Informaţii calitative
WS	H_2SO_4 2N	60°C	Oxidarea H_2, CO	Presare, adaos termoplastic şi carbon	Informaţii cantitative
6. Oxizi					
Co, Fe, O	KOH 5N + H_2O_2	25°C	Reducerea O_2	Sinterizare cu teflon	Informaţii cantitative (500 mV/EHN)
$LaCoO_3$	KOH 5N	25°C	Reducerea O_2	Disc ceramic	Informaţii calitative
$LaCrO_3$	KOH 5N	25°C	Reducerea O_2	Disc ceramic	Nedeterminată
Perovskiţi micşti	acid		Reducerea O_2	Disc ceramic	—
Spinelli (CoOFeO—Al_4O_6)	H_2SO_4 5M		Reducerea O_2	Liant teflon	Informaţii calitative
TiO					
TiO_2+ oxizi	de NaCl sat.	Cl_2gazos	Oxidarea Cl^-		Informaţii cantitative (1,4 V/EHN)
Mo Zn Feriţi Cobaltiţi Manganiţi Vanadiţi Cromaţi Molibdaţi	KOH 3N	60°C	Oxidarea H_2	Sinterizare pe Ni	Informaţii calitative
			Reducere O_2		

în interfață sînt, uneori, net diferite de cele din volumul soluției; dacă specia preferențial electrosorbită se consumă în etapa electrochimică, viteza procesului poate fi controlată difuziv. În electrosinteza organică efectul electrocatalitic se poate manifesta direct (fig. 4 a) sau mediat (fig. 4 b și c). În cazul direct, reactantul organic R se găsește specific electrosorbit (v. *Electrosorbție*) și refacerea centrului de electrosorbție are loc după transferul de sarcină heterogen. În cazul medierii, distingem două alternative: mediere heterogenă (fig. 4 b) și în fază omogenă (fig. 4 c); în ambele, rolul de mediator revine unui cuplu redox, capabil de regenerare, prin transfer de sarcină heterogen la interfața electrodică. E. directă se rezolvă într-o etapă, iar cea indirectă în două: reacția dintre electrocatalizor și reactant (1) și regenerarea electrocatalizorului (2). În cazul ilustrat de fig. 4 b pe suprafața electrodului se găsește cel puțin un monostrat de cuplu redox (suprafața modificată), implicat în electrosorbția reactantului și în transferul de sarcină suferit de reactant. *Efecte electrocatalitice directe la reducerea catodică.* Se știe că, de cele mai multe ori, reducerea catodică a compușilor organici în soluție apoasă sau hidroorganică este însoțită și de etape de protonare. De aceea, între reducerea catodică a compușilor organici și reacția electrodului de hidrogen trebuie să existe o strînsă legătură. Încă în 1950–1952 Antropov a remarcat că metalele care adsorb hidrogen (metalele blocului *d*) se comportă diferit de cele care nu îl adsorb (metalele avînd structură electronică *sp*); reducerea se efectuează ușor, cu efecte electrocatalitice bune, pe cele din urmă și, dimpotrivă, cu efecte electrocatalitice slabe pe cele dintîi (tabelul 3). La reducerea acetonei, efectul se constată și în alți solvenți decît apa, în mediu neutru și acid. Cele două grupe de metale acționează selectiv la reducerea 2,4-dimetilciclohexanonei: pe Cu se obține *cis*-2,4-dimetilciclohexanol, iar pe Hg și Pb derivatul *trans*. Pe metale aparținînd blocului *d*, reducerea unor legături triple sau duble din compuși cum sînt HC≡CR (R: H, CH_2=CH–), R–COOH (R: CH_3–CH=CH–; CH_2CH=CH–CH=CH–; $CH_3(CH_2)_7$–CH=CH$(CH_2)_7$–) și fenol este ușoară, spre deosebire de metalele care nu adsorb hidrogenul, pe care reducerea nu este semnificativă. Efectul este contrar celui manifestat la reducerea carbonilului. Observațiile referitoare la efectele electrocatalitice ale celor două categorii de metale conduc la concluziile următoare: metalele cu structură *sp* reduc selectiv legături polare (C = O; C ≡ N), pe cînd cele avînd structură *d* manifestă electroactivitate la reducerea legăturilor nepolare. Un exemplu îl oferă reducerea catodică a acrilonitrilului: pe plumb, în mediu metanolic de H_2SO_4 se obține, cu un randament faradaic de 55%, propenamină (CH_2 = CH–CH_2–NH_2) și, ca subprodus (13%), propilamină (CH_3–$(CH_2)_2$–NH_2), iar pe Fe, în mediu alcalin, propionitril (CH_3–CH_2–CN), cu un randament faradaic de 61,8%. Comportamentul este similar cu cel constatat la descărcarea (reducerea) ionului H_3O^+: intermediarul format pe metale ale blocului *d*, pe care se reduc legături nepolare, este H, iar pe cele avînd structură electronică *sp*, pe care se reduc legături heteroatomice, polare, intermediarul este H_2^+. El este analog și cu preferințele manifestate la dizolvare: solvenți polari dizolvă preferențial compuși polari, pe cînd cei nepolari, compuși nepolari. În legătură cu natura și comportamentul metalului electrodic, se poate afirma că dacă distribuția electronică pe suprafața metalului este mai degrabă omogenă pentru blocul *d*, ea este mai degrabă heterogenă pentru metalele *sp* (Johnson, 1972). Ur-

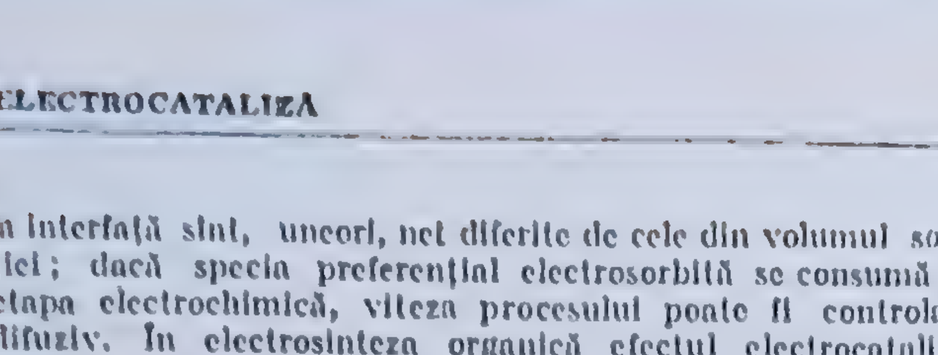


Fig. 4. Reacții organice electrocatalizate:
(a) directă, heterogenă; (b) mediată (redox) heterogenă; (c) mediată (redox) omogenă. R: reactant organic; Ox și Red: cuplul redox; PHI: plan Helmholtz interior; PHE: plan Helmholtz exterior; M/S: interfață electrodică (conductor electronic/conductor ionic).

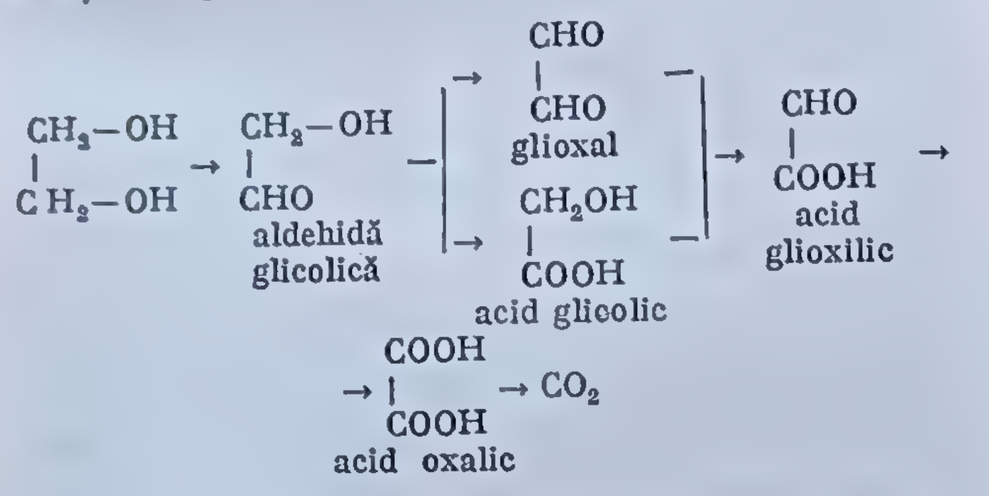
Tabelul 3

Efecte electrocatalitice la reducerea funcției carbonil pe metale avînd structuri electronice *sp* și *d*

R	R′	Efect electrocatalitic	
		bun	slab
A: R>C=O, R'			
$-CH_3$	H; $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_4$; $-C_3H_6OH$	Hg, Pb, Cd, Zn Sn, Al	Fe, Ni, Cu, Ag
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$; $-CH_3$; $-C_2H_5$	Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, Bi	Cu, Ni, Pt
$-(CH_2)_2CH$	$-(CH_2)_2CH$	Hg, Pb, Cd, Zn	–
$(CH_3)_2-CH-CH_2-$	$(CH_3)_2CH-CH_2-$	Hg, Pb, Cd	–
H	$-CH(OH)CH_2OH$	Pb, Cd, Zn, Sn	Fe, Ni, Cu, Ag, Pt
B:		Hg, Pb, Cd, Zn, Sn	Cu, Ag, Tl
C: Streptomicin–CHO		Zn, Cd, Sn, Pb	Ni, Cu, oțel inox

mărind constantele de rețea și unghiurile diedre ale cristalelor și abaterile lor de la idealitate, se constată că la metalele *sp* abaterile sînt mai pronunțate (excepție fac Al și Pb), iar la metalele *d* ele sînt, în majoritate, nule; undele ionilor proveniți de la ele dintîi sînt deformate și nu sferice, ceea ce cauzează o distribuție electronică anizotropă (cîmp pozitiv slab în direcția perpendiculară pe suprafață și cîmp pozitiv intens în direcții laterale). Dimpotrivă, ionii metalelor *d* au nucleе sferice, ceea ce reflectă un cîmp pozitiv simetric, izotrop, iar distribuția electronilor la suprafață este omogenă. Acestor efecte li se mai adaugă condiționări provenite de la compoziția soluției, de la parametrii de operare ai reactorului electrochimic, de la prezența unor grupe funcționale din vecinătatea electroforilor (v. *Electrofor*) etc.

Efecte electrocatalitice directe la oxidarea anodică. Ca și reducerea catodică, și oxidarea anodică a compușilor organici este complexă și mecanismele de reacție, ca și produșii finali, depind în mare măsură de materialul electrodic, de potențial și de alți factori. Astfel, oxidarea etilenglicolului se poate desfășura după următoarele etape și căi:



Diverse metode de analiză perfecționate permit decelarea intermediarilor și a produșilor, ceea ce este decisiv în formularea mecanismelor de reacție. De exemplu, prin spectroscopie de reflexie în IR, electromodulată, s-a pus în evidență CO_{ads}, ca intermediar, la oxidarea CH_3OH, pe platină, în mediu acid, confirmîndu-se mecanismul propus anterior:

$$CH_3OH \rightarrow CO_{ads} + 4H^+ + 4e^-$$

$$H_2O \rightarrow OH_{ads} + H^+ + e^-$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^-.$$

Astfel se explică și autootrăvirea platinei, la oxidarea anodică a CH_3OH din pile de combustie alimentate cu metanol. Urmărind efectul naturii metalului la oxidarea *n*-butanolului în mediu alcalin, s-a constatat că Pt este activă, Rh este inactiv, Pd — slab activ și Au cel mai activ, dar la potențiale foarte pozitive. La oxidarea HCO_2H, în mediu acid, pe fețele /100/, /110/ și /111/ ale monocristalului de platină s-a demonstrat că cea din urmă este cea mai activă și că fața /110/ este sensibilă la autootrăvire; utilizînd pulbere policristalină de platină, activitatea electrocatalitică s-a dovedit o medie a celor de pe fețele monocristalului. S-a urmărit efectul depunerilor metalice (Bi, Cd, Cu, Pb, Re, Ru și Tl) la potențiale inferioare celui de depunere (UDP: *underpotential deposition*) pe platină, la oxidarea etilenglicolului în mediu alcalin. S-a constatat că, în funcție de efectul observat, metalele menționate se pot grupa în 3 categorii: (a) Pb, Bi, Tl exaltă de 6—15 ori efectul măsurat pe platină; (b) Cd deplasează potențialul de oxidare spre valori mai negative, neinfluențînd densitatea de curent; (c) Cu, Re, Ru nu au nici un efect. În mediu acid efectele sînt diferite; printre altele, Bi și Tl cauzează otrăvirea substratului de Pt. Comparînd efectele electrocatalitice la oxidarea etilenglicolului, în mediu alcalin, pe Pt și Au cu cel de pe aliaj Pt—Au, acesta din urmă s-a dovedit superior metalelor pure (efect sinergetic). Efectul structurii compusului organic se poate evidenția, de exemplu, la oxidarea alcoolilor primari pe platină în mediu acid: activitatea electrocatalitică scade de la metanol la *n*-butanol. Pentru compuși avînd același număr de atomi de C, dar conținînd grupe funcționale diferite, se observă reactivități neregulate. Reactivitatea la oxidarea pe platină, în mediu acid, a izomerilor alcoolului butilic scade de la *n*-BuOH la izomerul secundar și este minimă la alcoolul terțiar. Influența naturii fondului electrolitic (v. *Fond electrolitic*) asupra reactivității electrocatalitice a unei specii metalice date se manifestă prin fenomenul de adsorbție (specifică). Astfel, oxidarea pe Pd a CH_3OH nu are loc în soluție apoasă de H_2SO_4, se desfășoară cu viteze mici în $HClO_4$ și cu viteze mari în NaOH apos. Competitivitatea dintre speciile anionice (aparținînd fondului electrolitic) și reactant este demonstrată și la oxidarea metanolului pe fața /111/ a unui monocristal de Pt: în soluție apoasă de H_2SO_4 se măsoară, în condiții ordinare, doar densități de curent de 0,1 mA/cm², pe cînd în $HClO_{4,aq}$ valori de 10 ori mai mari.

E. mediată. Reacțiile de oxidare sau de reducere cu diverși oxidanți sau reducători, în sinteza organică obișnuită, se pot substitui cu electrosinteze în care se generează (și regenerează) reactanți oxidanți sau reducători; aceștia din urmă aparțin unui cuplu redox, care se bucură de transfer de sarcină rapid. Procesele astfel cuplate (oxidare/reducere de reactant organic + regenerarea oxidantului/reducătorului) constituie sinteza electroorganică cu efect electrocatalitic mediat sau indirect (v. fig. 1). Deși detaliile lipsesc deseori, din cauza protejării tehnologiilor prin brevete, se prevede răspîndirea lor largă, grație avantajelor nete pe care le au. *Varianta catodică.* Una din cele mai cunoscute electroreduceri mediate este reducerea nitroderivaților cu amalgame de metale alcaline, regenerate electrochimic (mediator de reducere heterogenă). Medierea reducerii nitroderivaților este posibilă și cu sistemele $Sn^{0/2+}$ sau $Sn^{2+/4+}$, dar există și alte sisteme redox utilizabile în electroreducerea unor compuși organici (v. tab. 4). Cele dintîi 4 sisteme se pot utiliza la clivajul reductiv al legăturii C—halogen, la hidrogenarea selectivă a legăturilor $>C=C<$ și $\rightarrow C\equiv C-$, la reducerea epoxizilor la olefine, la reducerea cetonelor și α-hidroxicetonelor, la reducerea selectivă a unor nitroderivați la hidroxilamine. Reducerea funcțiilor carbonil, la pinacoli (hidrodimeri) sau alcooli este posibilă cu Ti^{3+}, V^{2+} și Cr^{2+} regenerabili catodic. Electroni solvatați pot fi injectați în fonduri electrolitice (v. *Fond electrolitic*) adecvate; ei pot reacționa, după un mecanism de reducere mediată cu acceptori, cum ar fi benzenul sau alte hidrocarburi aromatice. *Varianta anodică.* Mulți din oxidanții utilizați în sintezele organice ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, IO_4^-, Tl^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Mn^{3+} ș.a.), indiferent că sînt poli- sau monoelectronici, se

Tabelul 4

Sisteme redox utilizabile în electroreducerea organică

Sistemul	Potențialul normal standard (V/EHN)
$Eu^{2+/3+}$	−0,43
$Cr^{2+/3+}$	−0,41
$Ti^{2+/3+}$	−0,37
$V^{2+/3+}$	−0,225
$Sn^{0/2+}$	−0,136
$Sn^{2+/4+}$	+0,15

prează la regenerarea anodică. De exemplu, regenerarea anodică a $Cr_2O_7^{2-}$ se practică la albirea cerurilor parafinice, la Hoechst şi la conversia *l*-sorbozei în acid *l*-ascorbic. Oxidarea toluenului la aldehidă benzoică poate fi mediată cu sistemul redox $Co^{3+/2+}$ sau $Mn^{3+/2+}$, în mediu puternic acid ($HClO_4$). Oxidarea benzenului la benzochinonă pe electrod de PbO_2 este tot o oxidare mediată de suprafaţa PbO_2. Procesul anodic de regenerare constă în reoxidarea la PbO_2 a plumbului din $PbSO_4$ (în care se transformă PbO_2 prin reducere în urma transferului de electroni de la benzen). *Concluzii.* Din datele acumulate pînă în prezent se pot desprinde o serie de concluzii şi anume: aspectele fundamentale sînt bine înţelese la sistemele monofazice şi incomplet stăpînite la celelalte sisteme. Progresele în domeniu se întrevăd fie pe linia dezvoltării de noi materiale, dotate cu bune proprietăţi electronice conductoare, rezistente la acţiunea oxidantă a anodului (cînd este cazul) şi capabile să catalizeze una sau mai multe reacţii de transfer de sarcină, fie pe linia elaborării unor materiale dotate cu bune proprietăţi conductoare şi o bună rezistenţă anticorozivă sau la oxidare anodică, dar fără proprietăţi electrocatalitice, acestea conferindu-se prin dopare cu materiale adecvate. Dacă în privinţa celei dintîi există unele reticenţe ce izvorăsc din insuccesele înregistrate în cercetările din SUA în deceniul al 7-lea al secolului nostru în cadrul programului consacrat pilelor de combustie, cea de-a doua este mult mai largă în posibilităţi şi, o serie de succese obţinute, în special pe bază de materiale nemetalice, constituie elemente de optimism; de exemplu, recentele brevete ale firmei De Nora atrag atenţia asupra siliciurilor. Deşi n-au fost menţionaţi, electrocatalizorii pe bază de semiconductori organici vor rezerva surprize, atît în conversia electrochimică a energiei cît şi în electrosinteză. Titanul reprezintă metalul central şi cel mai ieftin în e; pe el se depun diverse metale sau oxizi metalici, avînd proprietăţi electrocatalitice apreciabile. Se consideră că atenţia ce se acordă azoturilor metalice, atît în substraturi, cît şi ca electrocatalizori, este încă insuficientă. Se constată, invariabil, că activitatea electrocatalizorilor dispersi este superioară celei observate la metalele sau nemetalele lucioase (volumice), atunci cînd comparaţia se face prin normalizarea la unitatea de masă. Rolul factorilor electronici este de mare importanţă în e., dar discriminarea totală faţă de factorii geometrici-cristalografici sau de altă natură nu este întotdeauna uşoară.

Bibl.: Appleby, A. J., *Electrocatalysis*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York şi London, vol. 7, p. 173, 1975; Enyo, M., *Hydrogen Electrode Reaction on Electrocatalytically Active Metals*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York şi London, vol. 7, p. 241, 1975; Tarasevici M. R., Sadkowski, A. şi Yeager, E., *Oxygen Electrochemistry*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York şi London, vol. 7, p. 301, 1975.

ELECTROCERAMICĂ, ramură a tehnicii ceramice care se ocupă cu compoziţia, fabricarea, proprietăţile şi utilizarea unor produse ceramice în electrotehnică şi electronică, în special la confecţionarea tuburilor pentru rezistenţe, termocupluri, izolatori electrici, izolatori pentru bujii în motoare auto şi de avioane, izolatori pentru instalaţii, linii de înaltă tensiune, locomotive electrice, tramvaie, aparate de înaltă frecvenţă şi produse asemănătoare, izolatori şi piese mărunte pentru radiotehnică şi altele. Astfel de produse aparţin ceramicii fine şi sînt constituite dintr-un material vitrifiat (compact), dur, cu spărtură lucioasă şi pot fi clasificate în produse fine de gresie, de porţelan electrotehnic pentru izolare şi porţelan tehnic cu destinaţie variată. Caracteristic lor este faptul că cer o prelucrare mai complicată a materiei prime şi o fasonare minuţioasă, impusă de cerinţele tehnice şi estetice.

Produsele electroceramice de gresie utilizate pentru fabricarea rezistenţelor, tuburilor pentru termocupluri etc., după proprietăţi şi tehnologia de fabricaţie, sînt foarte apropiate de porţelan. Ele trebuie să reziste la variaţii de temperatură de la 2000°C pînă la 20°C, fără a se fisura. Pentru fabricarea lor se folosesc mase de gresie ce conţin pînă la 75% caolin şi argile care mai întîi se îngălbenesc la ardere, apoi dau o masă albă, asemănătoare la exterior cu porţelanul. Dacă argila pentru fabricarea lor este grasă, ea se degresează cu ajutorul unor adaosuri, apoi se trece printr-un malaxor de argilă. După imprimarea formei obiectelor, mai ales prin presare sau turnare în forme de ipsos, se usucă şi se ard pînă la vitrifiere. Uneori, după vitrifiere, se tratează cu clorură de sodiu la 1180°C pentru acoperirea cu smalţ de sare. Piesele pentru radiotehnică trebuie să nu conţină alcalii decît în cantităţi infime, pentru ca pierderile dielectrice să fie minimale. În cazul izolatorilor din electrotehnică, prezenţa metalelor alcaline în masa ceramică duce la scăderea unei alte proprietăţi importante, rezistenţa la perforare, care, de asemenea, se micşorează şi cu creşterea temperaturii în cazul unei porozităţi mari a izolatorului. Dintre produsele electroizolante, cea mai mare întrebuinţare o au cele cu conţinut ridicat de oxid de aluminiu (produse mullitice sau corundice), precum şi cele din steatit natural sau din mase talcoargiloase. Principalele proprietăţi caracteristice ale acestei grupe de produse ceramice fine sînt: rezistenţă mecanică mare, stabilitate termică şi buni izolatori în condiţii grele de funcţionare.

Izolatorii cu conţinut ridicat de oxid de aluminiu se folosesc la confecţionarea bujiilor pentru motoare de avioane. Masa acestor izolatori constă din minerale naturale, ca de exemplu corund, silimanit, andaluzit, cianit sau oxid de aluminiu sintetic. Fasonarea se face aproape exclusiv prin şlefuire sau prin presare în matriţe metalice. Pentru fabricarea de izolatori din mase andaluzitice sau silimanitice, mineralele respective se fărîmiţează şi apoi se macină în mori cu bile, cu o căptuşeală rezistentă mullitică, iar, în final, măcinarea se face în prezenţa unui liant argilos şi cu fondanţi, în mori umede. După trecerea prin filtre-presă, calupurile din masă se usucă pînă la o anumită umiditate, se imprimă forma obiectelor şi se ard la 1400—1550°C. La fabricarea produselor cu corund, se foloseşte oxidul de aluminiu care în prealabil se arde la 1400°C şi apoi în amestec cu adaos de argilă şi fondanţi (3%) se macină într-o moară cu bile. În masa corundică se adaugă plastificatori organici şi se arde mai întîi la 400—500°C, apoi la 1700—1750°C. Produsele din grupa mullitică, posedînd o serie de calităţi superioare, şi-au găsit o largă întrebuinţare în diferitele domenii ale tehnicii. Astfel, izolatorii cu conţinut ridicat de mullit în masă şi cu un conţinut mic de elemente alcaline posedă proprietăţi izolatoare excelente pe care le conservă la temperaturi mai ridicate decît izolatorii de porţelan. De exemplu, izolatorii silimanitici şi andaluzitici posedă o rezistenţă de 1 megaohm, la temperaturi de aproximativ cu 300°C mai mari decît la porţelan.

Izolatorii din mase talco-argiloase, utilizaţi pentru fabricarea bujiilor, conţin în general: SiO_2 (51,1—58,5%), Al_2O_3 (22,2—24,2%), MgO (17,2—18,4%) şi CaO (0,26—0,34%). Talcul se introduce atît în stare nearsă cît şi în stare arsă pentru a obţine plasticitatea necesară fasonării. Produsele astfel obţinute se ard mai întîi la circa 1015° şi după smălţuire la 1250—1280°C.

Produsele steatice sînt de mare interes pentru piese utilizate în radiotehnică. În acest scop se foloseşte talcul cu compoziţia între $3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$, pînă la $4\,MgO \cdot 5\,SiO_2 \cdot H_2O$ şi cu conţinut de $Fe_2O_3 \sim 0{,}8\%$. Produsele strunjite se ard la circa 900°C. Din deşeurile rezultate la prelucrarea mecanică se obţine o masă pulverulentă din care se fabrică prin presare piese pentru electrotehnică.

Produse din mase speciale. Pentru satisfacerea cerinţelor mereu crescînde şi variate ale tehnicii s-au realizat produse electroceramice pe bază de pirofilit, minerale titano-magnetice, titano-dolomitice etc. Pirofilitul ($Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$) care

poate varia în limite largi se foloseşte cu succes pentru producerea de plăci, izolatori şi piese mărunte de radiotehnică. Prezenţa rutilului în masele titano-magnezitice permite obţinerea unor produse radioceramice cu o mare constantă dielectrică şi un unghi mic de pierderi dielectrice. Introducerea zirconiului în aceste mase cu fondant măreşte rezistenţa dielectrică şi mecanică a izolatorilor de calitate superioară.

ELECTROCHIMIE, ştiinţa transformării energiei electrice în energie chimică şi reciproc, la interfaţa electrodică solvatată, care studiază echilibrele existente în sistemele ce conţin ioni, transportul acestora şi structura lor. Ştiinţă interdisciplinară, extrem de dinamică în evoluţia ei, e. are un conţinut care a depăşit legile de transformare ale substanţelor şi sfera fizicii cîmpului electric. Importanţa e. este relevată de numărul sporit al articolelor publicate în revistele de specialitate (în *Chemical Abstracts* au fost recenzate vreo 2800 articole în 1960, peste 7000 în 1980 şi > 8000 în 1985), de apariţia a 7 reviste, de constituirea Societăţii Internaţionale de E. (ISE) cu multiple activităţi, printre care un congres cu periodicitate anuală. E. contribuie la elaborarea unor alternative tehnologice moderne, economic şi ecologic avantajoase, la realizarea unor convertizoare electrochimice (neconvenţionale) extrem de valoroase pentru civilizaţia contemporană, la explicarea proceselor vitale etc. etc. Deşi ştiinţă de graniţă, avînd de explorat un domeniu multi- şi interdisciplinar, e. s-a menţinut, pînă nu demult, într-o stare de izolare, în care schimbul de informaţii cu alte discipline ale chimiei fizice, cum ar fi cinetica reacţiilor chimice omogene şi heterogene, cataliza, spectroscopia, chimia cuantică, a înregistrat o stagnare greu de înţeles. Dar, în ultimele decenii, pătrunderea masivă a informaţiei din aceste domenii a permis dezvoltarea spectaculoasă a e., aşa cum ea, la rîndul ei, a stimulat şi a constituit un element de progres esenţial în explicarea interacţiunilor la interfaţă, în metalurgie, în explicarea mecanismelor de reacţie, în biologia moleculară etc. Stadiul actual se datorează, pe de o parte, unei cunoaşteri din ce în ce mai complete a aspectelor fundamentale asociate cu transferul de sarcină la interfaţă, a interacţiunilor complexe de tip ion-ion şi ion-solvent, a structurii stratului dublu şi, pe de altă parte, progreselor înregistrate în tehnica investigării sistemelor electrochimice; progresul tehnicii de lucru a facilitat explorarea din ce în ce mai intimă şi mai fină a fenomenelor electrochimice complexe. Astfel, tehnicile de relaxare, atît de larg şi cu succes exploatate în cercetarea reacţiilor chimice rapide, îşi au originea în lucrările unor electrochimişti (Frumkin, Dolin, Erşler ş.a.) care le-au aplicat în e., în urmă cu cîteva decenii.

Structura e. E. este alcătuită din două părţi distincte: una consacrată echilibrelor ionice din soluţiile de electroliţi, numită în literatura de limbă engleză *Ionics*, şi alta avînd ca obiect reacţiile de electrod (traversarea interfeţei electrodice de către particulele încărcate electric), numită în engleză *Electrodics*. Cea dintîi cuprinde aspecte termodinamice şi tratează, de asemenea, proprietăţi de transport (difuzie, conductanţă — migraţie), iar a doua abordează dinamica proceselor electrochimice şi, în acest context, şi fenomenele de electrocataliză şi electrosorbţie. Puntea de legătură dintre echilibrele ionice şi procesele de transfer de sarcină o realizează stratul dublu electric (v. *Strat dublu electric*) ce se constituie la interfaţa electrodică (v. *Electrod*). Stratul dublu are o importanţă fundamentală pentru procesele de electrod, dar este strîns legat şi de interacţiunile ion-solvent, ion-ion, de stabilitatea sistemelor coloidale, în biologie şi în tehnologie. *Scurtă retrospectivă.* Originile e. se consideră legate de experienţele lui Galvani, efectuate la sfîrşitul secolului al 18-lea (1791) şi care au demonstrat asocierea dintre mişcările musculare şi energia electrică şi de lucrările lui Volta (1800), care au pus bazele moderne ale conversiei electrochimice a energiei. S-ar părea că dovezi despre conversia electrochimică a energiei ne oferă şi antichitatea, de pe vremea parţilor, care populau Mesopotamia înaintea erei noastre cu vreo 225 ani. Dovada ar constitui-o o pilă voltaică, avînd un electrod cilindric de cupru înalt de ~ 10 cm şi un diametru de ~ 2,5 cm şi o baghetă de fier poziţionată concentric cu ajutorul unui dop de bitum. Poziţia verticală a pilei se menţinea prin încastrarea ansamblului cilindru — baghetă într-o vază de pămînt ars: o asemenea pilă se găseşte expusă în muzeul de istorie şi arheologie din Bagdad. Nu se ştie ce electrolit se folosea (apă de mare?, soluţie de acid acetic — oţet?) şi ce utilizare avea pila (depunerea unor metale nobile pe obiecte de podoabă?). În 1834, Faraday a elaborat legile electrolizei, care sînt printre cele mai bine verificate legi în ştiinţă şi care l-au condus pe Stoney (1891) la descoperirea caracterului discontinuu al electricităţii (electron). Contemporan cu Faraday, Grove (1839) demonstrează posibilitatea realizării conversiei electrochimice a energiei într-o pilă de combustie H_2-O_2 (celulă de electroliză cu funcţionare inversă). Importanţa şi semnificaţia descoperirii lui Grove vor fi înţelese de-abia spre sfîrşitul secolului al 19-lea, cînd Ostwald, în cadrul Congresului anual al Societăţii Bunsen, în 1894, va demonstra că energia chimică este convertibilă direct în electricitate în sisteme galvanice, cu randamente de pînă la 90%, superioare celor înregistrate în sistemele convenţionale indirecte (termice), limitate principial, de teorema lui Carnot, la valori de două-trei ori mai mari. (Cele mai moderne sisteme de conversie termică a energiei chimice în energie electrică — turbinele cu gaz — nu depăşesc 42%.) Restricţiile la care sînt supuse filierele indirecte se datorează naturii intrinseci a filierei de conversie: energie chimică → căldură → → energie mecanică → energie electrică. Din păcate, evoluţia ulterioară a e. a fost alta decît cea scontată pe baza lucrărilor lui Galvani, Volta, Faraday, Grove, Davy, Kolbe, Le Blanc, Tafel ş.a., datorită lui Nernst (1891), care a demonstrat, pe cale electrochimică, diferenţa dintre entalpia de reacţie ΔH şi entalpia liberă de reacţie (funcţia Gibbs) ΔG. Analiza termodinamică (Nernst) a reacţiei chimice care stă la baza unei pile (funcţionînd reversibil) s-a făcut pentru regim de *echilibru*, deci de curent net nul. Evident, în aceste condiţii sarcina electrică netă, transportată prin interfaţă este, şi ea, nulă, iar travaliul electric, exprimat de produsul dintre diferenţa de potenţial şi sarcină, este nul. Măsurătorile în regim de echilibru se extrapolau pentru regimul dinamic, cînd diferenţa de potenţial E_B a pilei este mai mică decît forţa electromotoare E, corespunzătoare regimului de echilibru. Pentru scopuri practice, tehnologice, prezintă interes doar regimul dinamic, cînd se manifestă o supratensiune care abate tensiunea la borne de la valoarea de echilibru. Tensiunea la borne, aşa cum s-a menţionat, este mai mică decît E ($E_b < E$) în pilă şi mai mare ($E_B > E$) în celula de electroliză (reactor electrochimic). Abordarea termodinamică, unilaterală, plasa potenţialul de electrod (respectiv forţa electromotoare E) în centrul discuţiilor şi era incapabilă să explice deplasarea potenţialului de electrod şi, implicit, a FEM E de la valorile de echilibru, atunci cînd regimul de echilibru era substituit cu regimul dinamic, în care intensitatea de curent/densitatea de curent sînt nenule. Pînă la sfîrşitul deceniului al 5-lea al secolului nostru, criteriul cinetic (regim dinamic) de abordare al reacţiilor din pilele electrochimice sau celulele de electroliză aflate în starea în care se livrează energie sau, respectiv, se generează substanţă nu a fost decît foarte rar prezent. Din cauza aceasta se explică staţionarea aplicaţiilor tehnologice ale e. Neînţelegerea provenea de pe urma faptului că eficienţa unui reactor electrochimic şi puterea unui convertizor electrochimic de energie (pilă) depind de o mărime netermodinamică, aşa numita *supratensiune*. Ea exprimă efectul global de depărtare a diferenţei de potenţial de la valoarea de echilibru la cea corespunzătoare regimului dinamic. Abaterea potenţialului de electrod de la valoarea de echilibru constituie aşa-numitul *suprapotenţial*. Neînţelegerea a întîrziat dezvoltarea cineticii de electrod, şi, implicit, a conversiei electrochimice a energiei şi a tehnologiilor electrochimice. Se apreciază că dezvoltarea convertizoarelor electrochimice de ener-

gie, acum 4—5 decenii, la puteri de ordinul MW, ar fi evitat sau temperat arderea resurselor de combustibil fosil şi incidenţele nefaste ce decurg din răspîndirea efluenţilor poluanţi asupra mediului ambiant terestru din ultimele decenii. De-abia în deceniul al 6-lea al secolului nostru începe să se acrediteze ideea (corectă) că deplasarea de la valoarea de echilibru a potenţialului de electrod, măsurată de suprapotenţial, este ineluctabil asociată regimului dinamic al interfeţei electrodice. Rudimente ale acestui punct de vedere au fost consemnate de Butler şi apoi Volmer şi Erdey-Gruz, Andubert şi Bowden, cu 2—3 decenii mai înainte. Şcoala sovietică de e. a lui Frumkin a emis prin anii 1930—40 părerea că modificarea densităţii de curent (creşterea ei) se asociază cu abateri ale potenţialului şi deci cu deplasarea potenţialului de la valoarea de echilibru. Supratensiunea η din celula electrochimică, aflată în regim dinamic, este consecinţa curentului net nenul ce traversează interfeţele electrodice şi depinde exponenţial de acesta din urmă:

$$\eta = a + b \lg i$$

unde a şi b sînt constante, iar i — densitatea de curent. Relaţia poartă numele lui Tafel, cel care a descoperit această dependenţă în mod empiric, la debutul secolului nostru. Modificarea concepţiei electrochimiştilor nu se rezumă doar la latura formală a lucrurilor, ci se leagă şi de aspecte intrinseci, de conţinut, generate de o cunoaştere mai completă a structurii interfeţei electrodice (v. *Electrod*) şi ale posibilităţilor ei dinamice (cinetice). Accentul interpretării fenomenelor din sistemele electrochimice aflate în regim dinamic se transferă de pe criteriul termodinamic (niciodată infirmat de experiment, dar aparţinător regimului de echilibru), pe cel cinetic, derivat din inegalitatea fluxurilor electronice în cele două sensuri (catodic şi anodic) de la interfaţa electrodică. Această abordare a influenţat şi progresele şi dezvoltarea tehnicilor de investigare a interfeţei electrodice, şi, implicit, a reacţiilor electrochimice. Bogăţia faptică a permis mutaţii în gîndirea electrochimică, exprimate în monografia lui K. Vetter, apărută în 1961 şi în *Electrochimia* lui Bockris şi Reddy (1970). Anii '60 au marcat generalizarea cu succes a abordării cuantice a transferului de electroni la interfaţă, deşi, încă în 1931, Gurney publica o lucrare, în care transferul de sarcină de la interfaţa electrodică era abordat de pe poziţii mecanic-cuantice. Se poate afirma că, în general, din potenţiocentrică, nernstiană, concepţia de bază în tehnologia electrochimică devine galvanocentrică, derivată din realitatea densităţii de curent nete nenule, de interes tehnologic incontestabil. Între anii 1920 şi 1950 s-a dezvoltat teoria electrochimică a ionilor: interacţiunea ion-ion şi ion-solvent. Cea dintîi are ca origine teoria Debye-Hückel (1923) inspirată de teoria Gouy-Chapman (1913) referitoare la stratul dublu electric de la interfaţa electrodică. Dar această latură a e. are un caracter interdisciplinar mai restrîns, recurgînd, în esenţă, doar la termodinamica statistică, ale cărei dificultăţi sînt de natură matematică. Tot aici trebuie luate în considerare fenomenele de transport ionic, guvernate de legile lui Fick şi de legi ale hidrodinamicii, larg implicate în procesele de transfer de sarcină.

Tehnologiile electrochimice. E. se aplică la fabricarea multor substanţe, la producţia de energie electrică (pile galvanice primare, secundare convenţionale şi neconvenţionale, pile de combustie, pile hibride), la electroliza apei pentru obţinerea hidrogenului ş.a. Epuizarea combustibililor fosili şi etica faţă de mediul ambiant vor obliga oamenii la o industrializare mai puţin dependentă energetic de cărbuni, petrol sau gaze naturale şi mai dependentă de hidrogen, vector energetic al viitorului, şi implicit de e. O serie de tehnologii, pur chimice astăzi, au fost deja şi vor putea fi regîndite electrochimic, iar transportul electric urban va înlocui actualul transport bazat pe exploatarea motorului convenţional cu combustie internă, care, indiferent de variantă (benzină, motorină, metanol etc.) este poluant, dependent de o resursă energetică fosilă (benzină şi motorină) şi caracterizat printr-un randament necorespunzător. Acumulatorii convenţionali acizi ar putea prelua tracţiunea urbană la o viteză maximă de 60 km/h şi o autonomie de 60 km între două încărcări, dar plumbul este un metal deficitar în scoarţa terestră. Mult mai atractivă este soluţia oferită de acumulatorii alcalini (Ni/Fe), într-o variantă perfecţionată de compania Westinghause, ori de acumulatorii Ni/Zn, avînd o densitate masică de energie de 60 Wh/kg, dublul densităţii de energie masică a acumulatoarelor cu plumb. Şi mai atractiv este acumulatorul neconvenţional Na/S, cu densităţi de energie şi de putere de cîteva ori mai mari şi oferind o autonomie de 2—5 ori mai mare decît omologul său cu plumb. Pe lîngă aceste avantaje, sodiul şi sulful sînt materii prime ieftine şi răspîndite pe pămînt. Un randament superior prezintă pilele de combustie (de exemplu hidrogen-oxigen), ale căror densităţi de putere mici (acceleraţie mică) se pot contracara prin cuplarea lor cu acumulatoare convenţionale. Economia hidrogenului poate primi sprijin extrem de preţios din partea e., prin valorificarea hidrogenului (vector energetic) în pilele de combustie, amplasate în chiar locul utilizării energiei electrice. E. oferă metode eficiente de protecţie anticorozivă a metalelor, iar în privinţa recuperării metalelor oferă potenţialul de electrod ca unul din parametrii fundamentali ai efortului tehnologic al reciclării acestora. Galvanotehnica (v. *Galvanotehnică*) constituie un domeniu al e. practice, extrem de important şi răspîndit. Proces industrial, cu variante catodice şi anodice, convenţionale şi neconvenţionale (metalizarea maselor plastice), ea cuprinde preocupări orientate spre protecţia anticorozivă şi conferirea unor caracteristici mecanice superioare, realizarea unor suprafeţe estetice şi a unor apreciabile economii de metal. O serie de metale (alcaline, alcalino-pămîntoase ş.a.), se obţin numai pe cale electrolitică, iar posibilităţile de-a elabora aliaje cu proprietăţi mecanice şi fizico-structurale dorite sînt mult exploatate în tehnică. Stabilizarea metalelor în contact cu mediile corozive din natură sau din instalaţiile industriale se datorează cunoştinţelor acumulate în coroziunea electrochimică; e. oferă soluţii diferenţiate, aplicabile cu succes în multe cazuri concrete. Extinderea utilizării solvenţilor neapoşi a condus la deschiderea unor perspective nebănuite în electrosinteza organică. Înlocuirea apei se soldează cu extinderea domeniului electrochimic pînă la ~6V, în acetonitril, nitrometan, piridină ş.a. (domeniu electrochimic: domeniul de potenţial în care se poate efectua oxidarea sau reducerea reactantului, fără a se distruge fondul electrochimic (v. *Fond electrochimic*). Un alt avantaj al tehnologiilor electrochimice îl constituie posibilitatea efectuării lor la temperatura ordinară sau la temperaturi nu mult îndepărtate de aceasta. Tot un avantaj îl constituie şi absenţa reactivilor chimici (catodul este generator de electroni iar anodul aspirator de electroni). Utilizarea reactivilor cauzează impurificarea produşilor de reacţie şi încarcă preţul de cost prin operaţii de separare şi purificare ulterioare. În cadrul electrosintezei organice se întrevăd soluţii tehnologice extrem de avantajoase şi elegante de valorificare a CO_2, iar sintezele electrogenerative (se produc, simultan, substanţe şi energie electrică, v. *Sinteze electrogenerative*) vor deschide noi căi de valorificare a materiilor prime.

Implicaţii ecologice şi biologice. Progresul tehnologic contemporan s-a înregistrat în paralel cu încărcarea chimică (poluantă) a ecosistemului sintetic. După mai mult de un secol de exploatare febrilă a resurselor energetice fosile sîntem confruntaţi cu realităţi care ne obligă la reevaluări şi reorientări radicale. Tehnologia contemporană, puternic dependentă de energie, nu poate fi nici negată, nici abandonată dar nici continuată în actualele coordonate, fără să pericliteze însăşi supravieţuirea speciei umane pe pămînt, nemaivorbind de epuizarea rezervelor de combustibili fosili. Nu rămîne altă cale decît generalizarea energiei electrice, produsă prin filiere mai ales neconvenţionale, mai eficiente şi nepoluante. Tratarea electrochimică a apelor reziduale se poate efectua cu

succes, fie prin oxidare sau reducere, fie pe cale de electrosinteză. De exemplu, oxidarea anodică a cianurilor şi tratarea ulterioară a dicianului rezultat cu alcalii conduce la compuşi inofensivi sau uşor de neutralizat (carbonaţi, carbonaţi acizi, amoniac). Electrodializa (v. *Electrodializă*) foloseşte capacitatea schimbătoare de ioni a unor membrane ionitice selective, care pot fi traversate doar de anumiţi cationi sau anioni; apa epurată este extrasă din spaţiul central, la unul din capete, şi este alimentată în capătul opus. Extragerea unor metale neferoase (Cu, Ag, Mo, Sb, Hg) din minereuri sulfuroase este însoţită de poluarea mediului ambiant cu SO_2. Tratarea electrochimică adecvată ne oferă o alternativă nepoluantă şi deci preferabilă: minereul este mărunţit şi apoi electrolizat în saramură, cînd metalul (de exemplu Cu) este solubilizat în formă ionică Cu^{2+}_{aq}, iar anionul sulfură, oxidat la sulfat; clorocomplexul de Cu (II) este tratat cu zinc şi precipitat sub formă metalică. Energetica reacţiilor vitale are la bază procese electrochimice redox, enzimatice, care se desfăşoară pe feţele membranelor celulare şi în care sînt implicaţi ioni H_3O^+ şi oxigenul, vehiculaţi de sîngele arterial. O manifestare caracteristică a potenţialului de membrană se constată la transmiterea influxului nervos de-a lungul nervului (axonului); modificarea bruscă a potenţialului se datorează excitării membranei cu un stimul electric, chimic, mecanic, optic sau termic, urmată de modificarea permeabilităţii ei pentru ionii Na^+ şi K^+. Se constată efecte electrochimice şi la suturarea oaselor fracturate. Oasele sînt alcătuite din fosfat tricalcic hidratat, colagen şi apă. Ordonarea cristalelor de fosfat tricalcic (apatit) faţă de colagen cunoaşte o anumită regularitate, iar interfaţa apatit/colagen se comportă ca una de semiconductor. Aplicarea unui cîmp electric exterior de-a lungul unei leziuni osoase obligă ordonarea fibrelor de colagen şi deci accelerarea vindecării. Reciproc, curenţi de origine electrochimică sînt generaţi în oasele animalelor vii, care prezintă leziuni, cu scopul de-a stimula mecanismul de vindecare, printr-un proces de „electrodepunere" similar depunerii electroforetice a cauciucului coloidal sau a vopselelor. Stabilitatea sîngelui se datorează unor sarcini negative de pe suprafaţa internă a vaselor de sînge. Coagularea are la bază un proces electrochimic, fiind declanşat de introducerea în interiorul vasului sanguin a unor metale (platină) polarizate pozitiv (faţă de electrodul de hidrogen normal). (V. *Chimie.*)

ELECTROCHIMIE A GAZELOR, capitol al electrochimiei, care se ocupă de transferul de sarcină suferit de moleculele gazoase, în urma căruia se formează ioni gazoşi.

Apariţia descărcărilor în gaze. Dacă între electrozii A şi C, plasaţi într-un gaz (fig. 1) se realizează o diferenţă de potenţial, care se măreşte treptat, curentul slab care apare iniţial

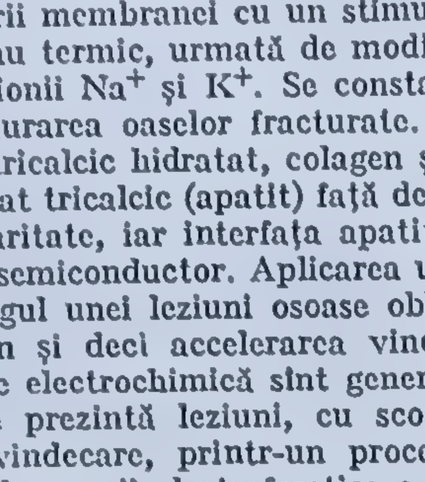


Fig. 1. Conductibilitatea electrică iniţială a gazelor.

în circuit se va supune legii lui Ohm. Apariţia acestui curent este legată de aşa-numita conductibilitate electrică iniţială, condiţionată de prezenţa în gaz a unor ioni, care se formează neîncetat sub acţiunea luminii, a razelor cosmice, a radioactivităţii. O creştere în continuare a gradientului de potenţial se soldează cu dispariţia proporţionalităţii dintre V şi I şi curentul atinge o valoare cvasi-constantă. Aceasta se întîmplă începînd de la o valoare $\mathcal{E}$ a gradientului de potenţial pentru care ionii formaţi între electrozi şi cei veniţi din afară sînt acceleraţi şi izbutesc să ajungă la electrozi înainte de dispariţia lor (descărcare pe electrozi). Fenomenul se numeşte descărcare neîntreţinută, deoarece, prin îndepărtarea factorilor de ionizare internă a gazului, curentul se anulează (fig. 2). La valori şi mai mari ale gradientului de potenţial, I începe din nou să crească. Valoarea $\mathcal{E}$ la care I creşte din nou de-

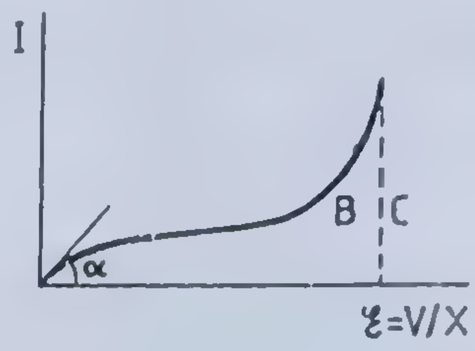


Fig. 2. Caracteristica $I - \mathcal{E}$ a unui gaz.

pinde de natura gazului şi e direct proporţională cu presiunea acestuia. Raportul $\mathcal{E}/p$, numit gradient de potenţial relativ, exprimat de obicei în V/cm · mm Hg, este o caracteristică a gazului şi se găseşte în domeniul cuprins între 2 şi 5 la gazele rare şi urcă pînă la 20 pentru azot şi aer. Mai departe, dacă se păstrează constant raportul $\mathcal{E}/p$, în domeniul situat la dreapta punctului B (fig. 2), I depinde exponenţial de distanţa dintre electrozi:

$$I = I_0 \exp(\alpha, x), \tag{1}$$

unde α şi I_0 sînt constante pentru un gradient de potenţial relativ dat; I_0 este valoarea curentului pentru $x = 0$, iar α este coeficientul de ionizare pentru electroni sau primul coeficient Townsend. Creşterea exponenţială a curentului se datorează acţiunii ionizante a electronilor care dobîndesc energii suficiente pentru a deveni şi ei agenţi de ionizare. Fie un electron care se mişcă în sensul cîmpului; pe unitatea de lungime el generează un număr α de perechi de particule încărcate (ioni + electroni). Electronii secundari vor genera şi ei perechi de ioni, în număr şi mai mare, ceea ce duce la creşterea în lavină a curentului de electroni. Dacă, într-un punct x al spaţiului dintre electrozi, numărul de electroni în lavină este n, atunci, după un parcurs dx în sensul cîmpului, numărul lor va creşte cu:

$$dn = \alpha n\, dx \tag{2}$$

limitele de integrare sînt 0 şi x pentru x şi respectiv n_0 şi n. Deci:

$$\int_{n_0}^{n} dn = \alpha n \int_{0}^{x} dx \tag{3}$$

De unde:

$$\ln \frac{n}{n_0} = \alpha x \text{ sau } n = n_0 \exp(\alpha x) \tag{4}$$

Deoarece

$$I = ne_0 \quad \text{şi} \quad I_0 = n_0 e_0,$$

unde e_0 reprezintă sarcina elementară, după înlocuirea în ecuaţia (4) se obţine tocmai relaţia (1). La deducerea expresiei (1) nu s-a ţinut seama şi de acţiunea ionilor

pozitivi, care se mișcă în sens contrar electronilor. De fapt, β, coeficientul corespunzător acestui efect de ionizare, numit și al doilea coeficient Townsend, este mult mai mic decît α, dar pentru calcule precise este bine să se țină seama și de el; expresia corectă este:

$$I = I_0 \frac{(\alpha - \beta)\exp(\alpha - \beta)x}{\alpha - \beta\exp(\alpha - \beta)x} \tag{5}$$

Coeficienții α și β sînt dependenți de gradientul de potențial relativ, $\mathscr{E}/p$ și de presiunea p:

$$\alpha = p \cdot f\left(\frac{\mathscr{E}}{p}\right), \tag{6}$$

sau

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{\mathscr{E}}{p}\right) \tag{6a}$$

O relație analoagă se poate scrie și pentru β. Funcția f este de formă exponențială:

$$\frac{\alpha}{p} = A\exp\left[-B \Big/ \left(\frac{\mathscr{E}}{p}\right)\right], \tag{7}$$

unde A și B sînt constante. Raportul α/p are un sens fizic determinat: deoarece $1/p$ este proporțional cu liberul parcurs mijlociu l al electronului, α/p este proporțional cu α/l, adică numărul mediu de perechi de ioni creați în sensul cîmpului și de-a lungul drumului liber mijlociu. Egalitatea (7) arată că α/p crește repede cu creșterea gradientului de potențial relativ. Cînd $\mathscr{E}/p$ a atins valori destul de mari (de exemplu 20 V/cm · mm Hg, pentru aer), în transportul curentului încep să participe particulele încărcate secundare (ioni și electroni), iar intensitatea de curent crește (domeniul B, fig. 2). În zona B începe descărcarea obscură sau descărcarea lui Townsend, caracterizată printr-un curent relativ mic și prezența unei luminescențe slabe, datorată excitării moleculelor de către electronii accelerați de cîmp. O mărire ulterioară a lui $\mathscr{E}$ aduce cu sine creșterea curentului, la început mai lent (B), apoi rapid, la valori foarte mari, determinate de rezistența interioară a tubului de descărcare și de mobilitatea purtătorilor de curent, paralel cu o luminescență vie a gazului. Fenomenul, care în aer la presiunea atmosferică se produce la $\mathscr{E} = 3 \cdot 10^4$ V/cm, se numește aprinderea descărcării gazoase, sau străpungerea mediului gazos. După străpungere, descărcarea devine independentă sau autoîntreținută, deoarece ea însăși produce particulele încărcate necesare pentru transportul curentului; întreținerea ei nu mai reclamă acțiunea ionizantă internă. După străpungere, conductanța mediului gazos crește foarte mult iar tensiunea la electrozi scade repede, pînă la așa-numita tensiune de ardere a descărcării. În funcție de o serie întreagă de condiții, descărcarea autoîntreținută poate avea forme care se deosebesc atît prin natura cît și prin caracterul proceselor elementare și a distribuției potențialului de-a lungul axei de descărcare. Principalele forme ale acestei descărcări sînt:

— scînteia, caracterizată printr-o presiune $p \leqslant 1$ atm, distanță mare între electrozi și diferență de potențial, V, mare, dar sursa de curent este de putere mică (bobină de inducție);

— descărcarea luminescentă, caracterizată prin valori mijlocii ale rezistenței interioare și ale puterii curentului și

— descărcarea în arc (arcul) unde rezistența este mică, dar presiunea gazului și intensitatea sursei de curent sînt mari. Descărcarea luminescentă se poate transforma treptat în arc, prin mărirea puterii curentului, prin micșorarea rezistenței interioare și prin mărirea presiunii. În anumite condiții speciale este posibilă descărcarea independentă (autoîntreținută) încă de pe la valori ale tensiunii ce sînt insuficiente pentru străpungerea totală. Aceasta se întîmplă în cîmpuri foarte neomogene, la electrozi avînd secțiunea mică (vîrfuri ascuțite, sîrme subțiri) și se întîlnește la efectul Corona (fir de sîrmă, cilindru coaxial). Gradientul de potențial este mare la suprafața firului și se micșorează spre suprafața cilindrului proporțional cu d^{-2}, unde d este distanța de la fir la cilindru. În preajma firului $\mathscr{E}/p$ poate fi destul de mare pentru ca străpungerea să se realizeze, dar sub limita de străpungere la suprafața cilindrului. În jurul firului apare o luminescență, numită descărcare independentă Corona. Procesele elementare care se desfășoară în diversele tipuri de descărcări sînt reflectate de caracteristicile tensiune — curent ale descărcării. În conductori lichizi sau solizi rezistența fiind independentă de intensitatea curentului, caracteristicile tensiune — curent, în acord cu legea lui Ohm, sînt liniare. Dimpotrivă, la gaze, concentrația transportorilor de curent (ioni) depinde de mulți factori și, în primul rînd, de intensitatea curentului. De aceea de multe ori curba caracteristică volt-amperică este ondulată (fig. 3).

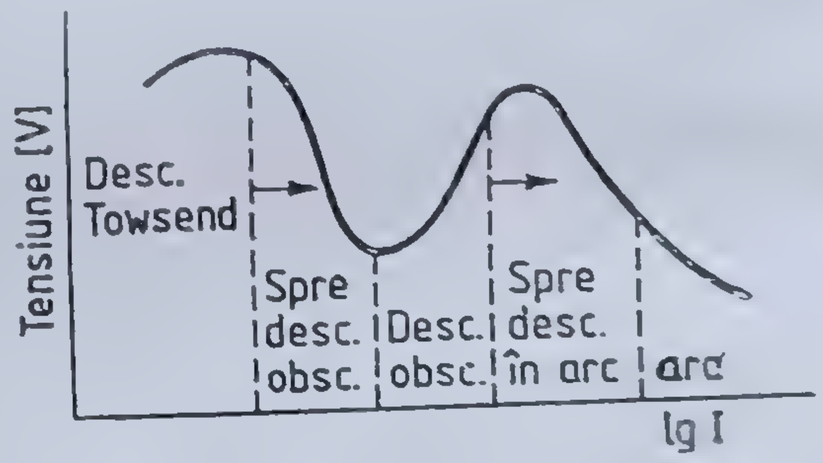


Fig. 3. Caracteristica descărcării în gaze.

Scînteia. Reacții chimice în scînteie. Scînteia se formează la presiuni mari ale gazului și la o tensiune de străpungere (disruptivă) mare. Datorită creșterii concentrației purtătorilor de sarcină în momentul străpungerii, intensitatea curentului crește și ea brusc la valori foarte mari. Dacă însă puterea sursei de curent este mică sau rezistența circuitului mare, creșterea de curent nu poate avea loc și descărcarea încetează. Prin întreruperea curentului tensiunea la electrozi crește din nou, pînă cînd se produce o nouă străpungere ș.a.m.d., astfel că procesul de trecere a curentului prin gaz are în acest caz un caracter discontinuu. Descărcarea apare ca un drum luminos în zig-zag (canale ale scînteii). Temperatura gazului în scînteie crește la valori considerabile: 10 000°C și mai mult. Din cauza creșterii bruște de presiune în canalele scînteii, descărcarea e însoțită și de un efect sonor (pocnituri, trăsnet). Descărcarea sub formă de scînteie a fost prima formă de descărcare în gaze folosită la realizarea și studierea unor reacții chimice. Se citează reacțiile de sinteză a NH_3, NO, HCN, O_3; reacții de transformare și descompunere a hidrocarburilor ș.a. Dar caracterul acestor cercetări a fost mai mult calitativ, urmărindu-se doar scopul preparativ. Din cauza complexității interacțiunii dintre scînteie și diversele molecule reactante, nici astăzi nu există o prelucrare cantitativă a acestela. Se știe însă că din cauza temperaturii foarte ridicate care ia naștere în canalele scînteii, moleculele gazoase se descompun în fragmente active (atomi și radicali), a căror recombinare ulterioară în zone mai reci duce la formarea de molecule noi.

Descărcarea luminescentă. Reacții chimice în descărcarea luminescentă. Descărcarea luminescentă care apare în tubul de descărcare după străpungere, la presiune mică și la o rezistență interioară nu prea mică, se caracterizează printr-o distribuție a domeniilor (sau zonelor) luminoase și obscure după cum se vede în fig. 4. În fig. 5a și b se indică profilul căderii de po-

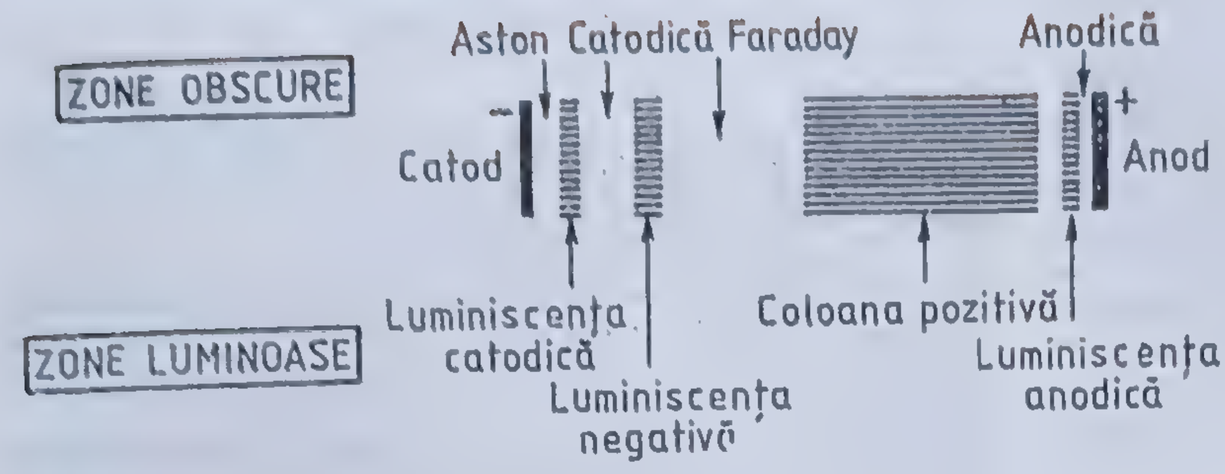


Fig. 4. Distribuția zonelor obscure și a celor luminoase în descărcarea luminescentă.

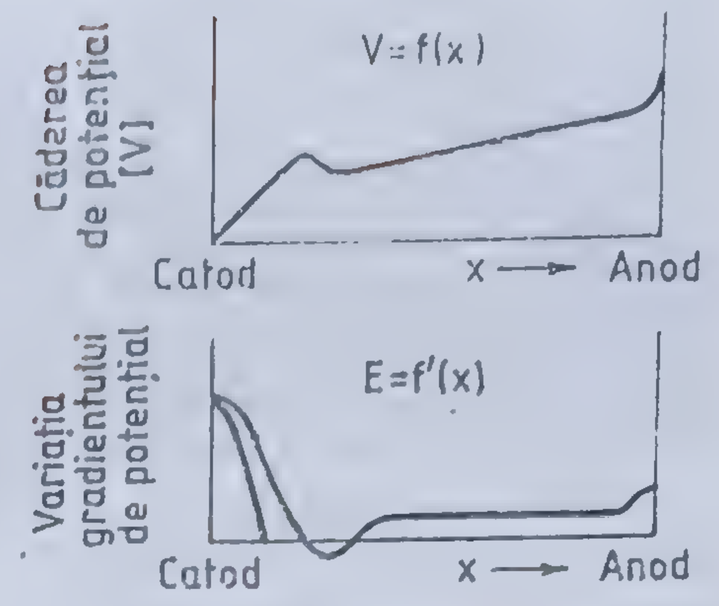


Fig. 5. Profilul căderii de potențial și a gradientului de potențial la descărcarea luminescentă.

ția potențial V între electrozi și al gradientului de potențial $\mathcal{E}$ de-a lungul distanței interelectrodice. Cercetîndu-se intensitatea luminoasă a diverselor zone ale descărcării luminescente, compoziția spectrală a radiației luminoase, precum și distribuția potențialului și a gradientului de potențial, s-a tras concluzia că procesele de bază, esențial necesare pentru descărcare staționară se desfășoară în domeniul din vecinătatea catodului. Ionii pozitivi accelerați în domeniul căderii de potențial catodice bombardează suprafața catodului și smulg electroni din catod; acest bombardament constituie principala cauză a emisiei de electroni primari. Electronii primari au o energie inițială mică, astfel că nu pot excita și nici ioniza moleculele de gaz din tub. După ce parcurg în cîmpul electric un spațiu a cărui lungime depinde de natura gazului, dobîndesc suficientă energie pentru ca prin ciocniri să excite molecule de gaz. De aceea, primul domeniu luminescent (catodic) este separat de catod prin domeniul obscur al lui Aston. Se știe că, odată cu creșterea energiei, probabilitatea excitării și ionizării moleculelor cu electroni trece printr-un maxim. Căpătînd accelerații și mai mari, electronii primari dobîndesc energii care depășesc pe cea corespunzătoare maximului de probabilitate de excitare; numărul de ciocniri eficace pentru excitare scade, paralel cu scăderea luminozității, și apare zona obscură catodică. Pierzînd capacitatea de a excita moleculele, electronii dobîndesc capacitatea de a le ioniza. Dar, funcția de ionizare este esențial deosebită de funcția de excitare: ea crește monoton pînă la valori de 100 — 200 eV, în funcție de natura gazului. De aceea, în zona catodică obscură are loc o ionizare intensă a moleculelor de gaz, care duce la apariția de ioni pozitivi și electroni secundari a căror accelerare în cîmpul electric cauzează noi excitări și ionizări, în urma cărora apar electroni terțiari ș.a. m.d. Astfel se explică succesiunea de zone luminoase cu zone obscure. Dacă anodul se găsește destul de aproape de catod, sau nu există obstacole (pereți) care să limiteze descărcarea, domeniul obscur al lui Faraday se poate întinde pînă la anod și numai în vecinătatea lui apare o zonă îngustă luminoasă anodică, legată de căderea de potențial anodică, necesară pentru atragerea (captarea) și difuzarea electronilor. De aceea electronii cad pe anod cu energii destul de mari pentru a excita moleculele. Dacă însă distanța dintre anod și catod este destul de mare și descărcarea e limitată de pereții tubului, mai apare încă o zonă luminoasă, coloana pozitivă, a cărei întindere se poate stabili după voie, mărind distanța dintre electrozi și mărind diferența de potențial aplicată între aceștia. Apariția coloanei pozitive este pusă în legătură cu dispariția particulelor încărcate pe pereții tubului. Constanța cîmpului în coloana pozitivă a descărcării dovedește absența în acest domeniu a sarcinilor de volum și deci egalitatea concentrațiilor particulelor încărcate pozitiv și negativ. În același timp, buna conductivitate electrică a ei este o mărturie a concentrației mari de particule încărcate (atingînd valori de ordinul $10^{12}/cm^3$). Această stare a materiei gazoase, caracterizată printr-o mare cantitate de particule încărcate, unde concentrațiile particulelor pozitive și negative sînt egale, astfel că, în ansamblu, ea apare neutră (sau pe alocuri cvasi-neutră), se numește plasmă. Prin natura sa, plasma prezintă proprietăți asemănătoare pe de o parte cu starea metalică, iar pe de altă parte cu soluțiile de electroliți. Asemănarea cu starea metalică constă în aceea că, în raport cu electronii rapizi, care constituie principalii transportori de curent, ionii pozitivi, mult mai greoi, se pot considera imobili și asemănători cu ionii care ocupă nodurile din rețeaua cristalină. Deosebirea față de starea metalică constă în aceea că gazul electronic din plasmă nu este degenerat. Egalitatea concentrațiilor particulelor încărcate pozitiv și negativ, care se mișcă într-un mediu viscos, aseamănă plasma cu soluțiile de electroliți. Între electronii plasmei au loc schimburi intense de energie, posibile datorită mișcării lor în microcîmpurile ionilor pozitivi; unii din electroni sînt accelerați, iar alții frînați de către aceste microcîmpuri. Aceste schimburi de energie stau la baza unei distribuții statistice a vitezelor electronilor, asemănător cu distribuția termică a lui Maxwell. Astfel este posibilă exprimarea așa-numitei temperaturi electronice a gazului electronic din plasmă, caracterizată prin energia cinetică medie a electronilor. Din cauza masei lor mici, a vitezei mari și a pierderilor neînsemnate de energie prin ciocniri, electronii plasmei posedă, la presiuni relativ mici, o energie medie superioară celorlalte particule din plasmă, cum sînt ionii și moleculele. Cu alte cuvinte, temperatura electronilor din plasma coloanei pozitive a descărcării luminescente poate depăși considerabil temperatura medie a gazului și atinge zeci de mii de grade față de temperaturile de zeci sau sute de grade ale gazului. În acest sens se vorbește despre așa-numitul caracter neizoterm al plasmei, caracteristic pentru descărcările în gaze avînd presiuni de ordinul mm sau zecimilor de mm Hg. Prin ridicarea presiunii, schimbul energetic dintre electroni și particulele grele crește din cauza înmulțirii ciocnirilor, temperatura electronilor scade, dar cea a gazului crește și plasma poate deveni izotermă; temperatura se poate egala pentru electroni, ioni și molecule, în plasma arcului. Dacă rolul coloanei pozitive în descărcarea luminescentă este neglijabil, în schimb importanța ei practică pentru chimie și în tehnica iluminatului este foarte mare. Reacțiile chimice care se desfășoară sub acțiunea temperaturilor înalte sînt însoțite de o scădere a entalpiei libere G și evoluează pînă la starea de echilibru caracterizată prin valoarea minimă a lui G. De exemplu, pentru atingerea unui grad de disociere de 0,5, la presiunea de 10^{-3} atm (0,76 mm Hg), hidrogenul gazos trebuie încălzit pînă la 2600 K. Amestecul gazos obținut, conținînd 66% moli de hidrogen atomic va avea G minim, adică se va găsi în echilibru; la temperatura de 800 K amestecul de echilibru la hidrogenului nu conține decît $\sim 10^{-8}$% atomi de hidrogen. Folosind descărcarea lumines-

centă, disocierea totală a moleculelor H_2 se poate atinge la aceeași temperatură de 800 K. Obținerea unor concentrații atomice superioare este posibilă în descărcarea luminescentă și pentru alte specii, cum sînt O_2, Cl_2, H_2O, NH_3; hidrocarburile se pot descompune în radicali liberi, NO se poate sintetiza din elemente etc. Din punct de vedere termodinamic posibilitatea obținerii unor produși în concentrații supraechivalente echilibrului este legată de neomogenitatea termică a plasmei. Energia conținută de gazul electronic poate fi preluată pentru activarea procesului chimic în moduri ce diferă de la o reacție la alta. În particular, disocierea moleculei H_2 se pare că are la bază următorul mecanism (fig. 6).

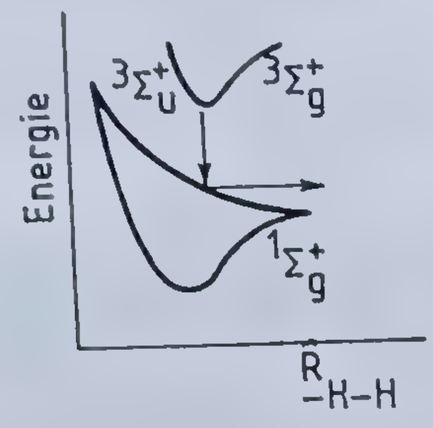


Fig. 6. Activarea disocierii moleculei H_2 prin descărcarea luminescentă.

Prin ciocnirea cu electronii, molecula H_2 trece din starea normală de singlet $^1\Sigma_g^+$ în stare de triplet $^3\Sigma_g^+$. Pentru aceasta electronul trebuie să posede energia minimă de 11,4 eV, ceea ce corespunde la 85000 K. Întrucît procesul spontan invers este interzis de regula de selecție, din starea de triplet molecula va efectua tranziția admisă pe nivelul nestabil $^3\Sigma_u^+$, se disociază în atomi normali și radiază excesul de energie sub formă de spectru continuu în ultraviolet. Wood a fost cel care a obținut pentru întîia oară (1920) atomi de H cu ajutorul descărcărilor luminescente. În fig. 7 este schițată

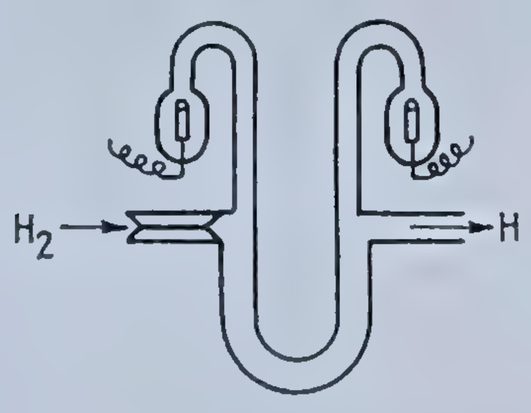


Fig. 7. Tub de descărcare folosit la disocierea hidrogenului molecular.

aparatura folosită în acest scop; ea constă dintr-un tub de descărcare din sticlă, lung de 2m și electrozi de aluminiu lucios. Intensitatea curentului este cuprinsă între 0,3 și 0,4 A. Hidrogenul este introdus la presiuni $p \leqslant 1$ mm Hg, cu viteza de 2—3 l/s. Atomii formați în descărcare se pot recombina în molecule practic numai pe pereți; de aceea, dacă aceștia se dezactivează în privința recombinării prin adsorbție pe H_2O sau un strat de H_3PO_4, atomii H se pot extrage din descărcare și se pot păstra pentru utilizări ulterioare timp de circa o secundă. Pe aceeași cale este posibilă obținerea de O, Cl și de radicali simpli ca —OH din H_2O, $-CH_3$ din CH_4 ș.a.; de asemenea se pot obține compuși ca H_2O_2, O_3, NO. Pentru obținerea NO, descărcarea luminescentă se efectuează la presiuni mult mai mari (~ 100 mm Hg):

$$N_2 + O_2 = 2\,NO \qquad (I)$$

Calculul termodinamic arată că prin ridicarea temperaturii concentrația de echilibru a NO crește și trece printr-un maxim, a cărei valoare depinde de compoziția gazului inițial și presiune. În cazul aerului (4 vol. N_2 : 1 vol. O_2) la p de 100 mm Hg, concentrația de echilibru maximă este de aproximativ 3% (volum) NO și corespunde la 3000 K. În descărcarea luminescentă în regim staționar și pentru aceleași condiții, [NO] este 11,3% (vol.).

Descărcarea în arc. Reacții în arc. Dacă se mărește intensitatea curentului în descărcarea luminescentă, după un anumit timp începe să crească și densitatea curentului la catod. Aceasta din urmă crește și mai mult dacă simultan se ridică și presiunea, ceea ce cauzează o paralelă micșorare a secțiunii transversale a descărcării. Ca urmare, cantitatea de energie care atinge unitatea de suprafață de lucru a catodului crește și o dată cu aceasta și temperatura catodului. Dacă suprafața este mică, catodul devine în întregime incandescent, iar dacă suprafața este mare, apare pe el o pată incandescentă din care pornește o descărcare în arc (arc cu catod fierbinte). Procesele care au loc pe asemenea catozi fierbinți (incandescenți) diferă net de cele de pe catodul rece din descărcarea luminescentă. Dacă în descărcarea luminescentă emisia electronică a catodului era datorată în principal bombardamentului ionilor pozitivi accelerați de căderea de potențial catodică, la descărcarea în arc emisia electronică a catodului este preponderent de natură termoelectronică; trecerea de la descărcarea luminescentă la cea în arc cu catod fierbinte este determinată de temperatura catodului. De aceea răcirea puternică a catodului (curent de apă) poate opri trecerea, obținîndu-se descărcarea luminescentă chiar și la presiuni apropiate de cea atmosferică și intensități apreciabile de curent. Nu este exclus însă nici un alt mecanism de emisie electronică a catodului. Astfel, la mari densități de curent și la densități sau presiuni mari de gaz sau vapori, întinderea domeniului căderii de potențial catodice poate deveni atît de restrînsă încît $\mathscr{E}$ poate atinge valori de 10^6 V/cm, suficiente pentru a elibera electronii din metal. Această emisie autoelectronică duce la descărcarea în arc cu catod rece și se obține deosebit de ușor cu un metal volatil (Hg). Pentru scopuri practice, ca și la descărcarea luminescentă, prezintă importanță coloana pozitivă, a cărei întindere este și cea mai mare din toată descărcarea. Plasma ei poate fi de asemenea neizotermă. Dar, la creșterea intensității de curent, crește și concentrația electronilor și apare astfel posibilitatea ionizării treptate. De aceea compensarea pierderii de particule încărcate din plasmă se poate realiza prin electroni mult mai lenți, deci la temperaturi electronice mai joase. Cu alte cuvinte, pentru a păstra starea staționară a plasmei sînt acum suficiente cîmpuri mai slabe accelératoare de electroni deci gradiente de potențial mult mai mici; pe caracteristica tensiune-curent, se observă scăderea de tensiune, ce survine la mărirea intensității de curent (fig. 3). Pe de altă parte, prin mărirea intensității de curent și ridicarea presiunii, concomitent cu scăderea temperaturii electronilor are loc încălzirea gazului, care este legată de înmulțirea numărului de ciocniri dintre electroni și molecule de gaz și de transferul de energie de la electroni în cîmpul electric al plasmei, la moleculele de gaz. De aceea temperatura electronilor scade, iar cea a moleculelor de gaz crește. La o intensitate de curent și la presiuni destul de ridicate plasma coloanei pozitive poate deveni izotermă; valoarea pe care o poate atinge temperatura este de 6000 K. Dar la această temperatură sursa principală de particule încărcate devine ionizarea termică a gazului, la care mulțimea de electroni și ioni se formează prin ciocniri între molecule (sau atomi) și nu prin ciocniri molecule-electroni. După instala-

rea regimului de echilibru este posibilă calcularea gradului de ionizare. Astfel, pentru reacţia de ionizare:

$$A \rightarrow A^+ + e^- \qquad (II)$$

se poate scrie constanta

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} p \qquad (8)$$

Cea mai importantă utilizare practică a arcului izoterm, în condiţii de presiune ridicată, o constituie electrocracarea metanului la acetilenă, care decurge după reacţia globală:

$$2CH_4^1 \rightarrow C_2H_2 + 3\,H_2;\ (\Delta H^0_{298} = 90\ \text{kcal/mol}\ C_2H_2) \qquad (III)$$

Procesul se desfăşoară în arc de curent constant. Metanul pătrunde în reactor cu presiunea de 1,5 atm, cu un debit de 2800 m³/h, imprimîndu-i-se prin proiectare tangenţială, la intrarea în reactor, o mişcare circulară (fig. 8). Puterea

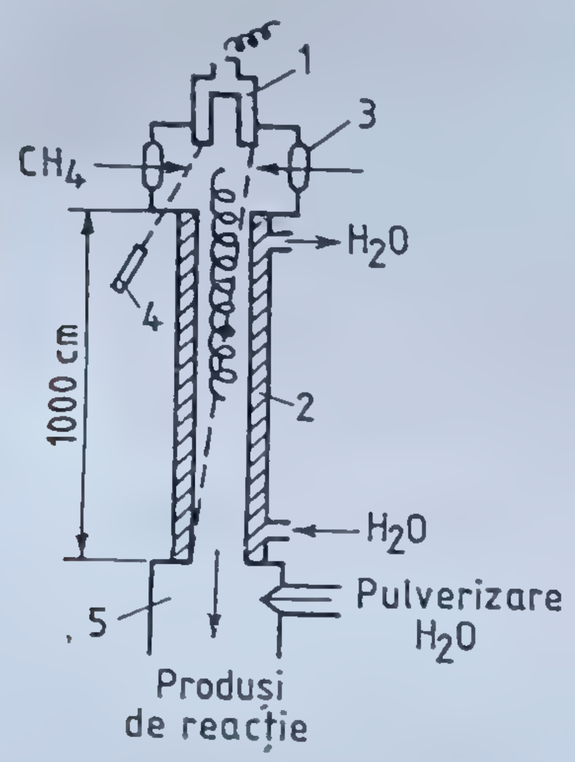


Fig. 8. Electrocracarea metanului:
1 — electrod; 2 — electrod tubular răcit cu apă; 3 — admisia metanului; 4 — electrod auxiliar de aprindere; 5 — încăpere răcită cu apă.

arcului se menţine la 7000 V × 1000 A; lungimea electrodului pămîntat, tubular şi răcit cu apă (2), este de 1 m. La electrodul tubular are loc contactul dintre arc şi gaz şi se desfăşoară în principal reacţia de cracare. Conversia CH_4 după o trecere este de ~50%, produsul de reacţie conţinînd 13% C_2H_2, 1% C_2H_4, 50% H_2 şi 36% CH_4 nereacţionat. Deoarece C_2H_2 nu este stabilă la temperaturi înalte, incinta 5, unde se culeg produşii de reacţie, se răceşte la cca 150°C prin pulverizare cu apă. Alături de concentraţia mare în acetilenă, consumul relativ mic de energie în arc (10 kWh/kg C_2H_2) este un indice tehnico-economic avantajos; el este apropiat de consumul de energie în procedeul de obţinere a C_2H_2 din CaC_2. Însă, ţinînd cont de o serie de avantaje ale metodei, obţinerea C_2H_2 prin electrocracare revine în general mai ieftină decît prin procedeul de carbid. Coeficienţi economici încă şi mai buni se pot obţine la prelucrarea prin metoda arcului a altor hidrocarburi saturate cum sînt C_2H_6, C_3H_8 şi amestecul acestora cu CH_4. Prin realizarea în bune condiţii a reacţiei de electrocracare a CH_4 şi a altor hidrocarburi în arcuri de temperaturi ridicate, este necesară respectarea unei serii de condiţii, printre care se menţionează: un timp de reacţie de ordinul 10^{-3} s, viteza liniară a gazului de cca 1000 m/s şi o răcire rapidă a produşilor de reacţie. Energia specifică, definită prin raportul dintre cantitatea de energie dezvoltată de descărcare şi cantitatea de substanţă care pătrunde în arc, într-un interval de timp dat, este o mărime importantă pentru determinarea gradului de transformare. Ea se exprimă prin kWh/m³ gaz (în condiţii normale) sau kWh/l şi se simbolizează prin P/V, unde P este puterea descărcării, iar V volumul de substanţă intrat în arc, în decurs de o oră. La electrocracarea metanului valoarea optimă a energiei specifice este de 2,5 kWh/m³ CH_4.

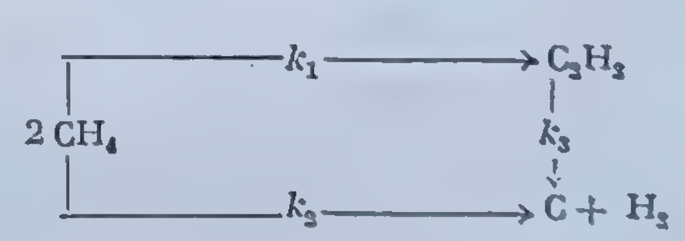
Cinetica electrocracării CH_4. Cinetica reacţiilor în descărcări electrice a fost bine studiată în cazurile următoarelor reacţii:

$$2\,CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\,H_2 \qquad (III)$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO \qquad (I)$$

$$3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3 \qquad (IV)$$

În prima etapă, între anii 1920 şi 1930, s-au făcut încercări pentru a evidenţia analogia dintre reacţiile gazelor în descărcări şi electroliza din soluţii; s-a dat şi o lege a echivalenţei electrochimice, asemănătoare legii lui Faraday de la soluţii, dar care a fost părăsită, din cauza deosebirilor fundamentale ce există între ele. Astfel, la electroliza obişnuită, masa descompusă depinde de intensitatea curentului şi în nici un caz de distanţa dintre electrozi, cu care e proporţională masa de substanţă transformată în descărcări electrice. Tot proporţional cu această distanţă se modifică şi căderea de tensiune. De aici concluzia că viteza reacţiilor chimice din descărcările electrice este proporţională cu puterea P a descărcării. Studiile de cinetică a reacţiilor din descărcări au relevat dificultăţile legate de imposibilitatea practică a determinării timpului de reacţie. Problema se poate rezolva prin introducerea în ecuaţiile cinetice a unei mărimi proporţionale cu timpul şi anume, reciproca vitezei volumice de scurgere a gazului prin vasul de reacţie, $1/V$. După cum indică experienţa, la electrocracarea CH_4, pe lîngă reacţia principală de formare a C_2H_2, se desfăşoară o serie întreagă de alte reacţii, ducînd la produşi nesaturaţi, între care etena deţine locul principal, sau chiar la descompunerea hidrocarburilor în elemente. Însă, într-o primă aproximaţie, cinetica de transformare a CH_4 şi de acumulare a C_2H_2 se poate considera independentă de mecanismele reacţiilor şi desfăşurîndu-se după schema:



Conform schemei, CH_4 participă la două reacţii principale, iar C_2H_2 este produs intermediar în altele două, succesive. Concentraţia C_2H_2 (sau gradul de conversie al CH_4 în C_2H_2) ar trebui să treacă printr-un maxim, ceea ce experienţa confirmă. Valorile vitezelor specifice, k_1, k_2 şi k_3, nu depind de puterea P a arcului. Pentru deducerea ecuaţiei cinetice, să considerăm o zonă de reacţie avînd formă cilindrică (fig. 9) prin care pătrund dinspre stînga

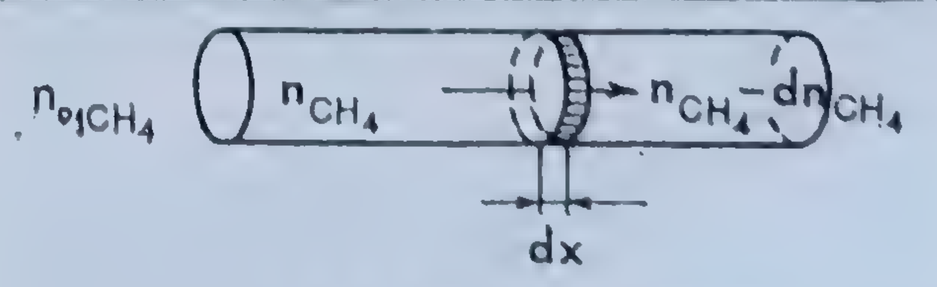


Fig. 9. Zonă cilindrică de reacţie la electrocracarea metanului.

rea regimului de echilibru este posibilă calcularea gradului de ionizare. Astfel, pentru reacția de ionizare:

$$A \rightarrow A^+ + e^- \qquad (II)$$

se poate scrie constanta

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} p \qquad (8)$$

Cea mai importantă utilizare practică a arcului izoterm, în condiții de presiune ridicată, o constituie electrocracarea metanului la acetilenă, care decurge după reacția globală:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\,H_2;\ (\Delta H^0_{298} = 90 \text{ kcal/mol } C_2H_2) \qquad (III)$$

Procesul se desfășoară în arc de curent constant. Metanul pătrunde în reactor cu presiunea de 1,5 atm, cu un debit de 2800 m³/h, imprimîndu-i-se prin proiectare tangențială, la intrarea în reactor, o mișcare circulară (fig. 8). Puterea

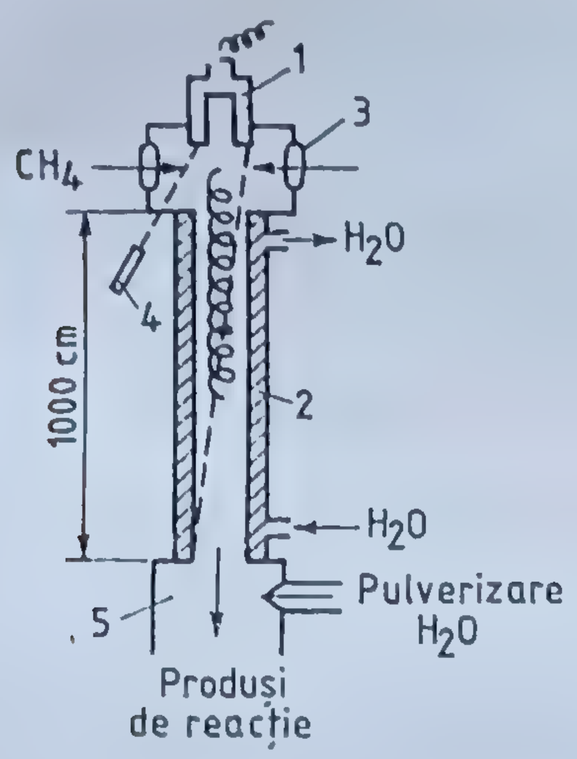


Fig. 8. Electrocracarea metanului:
1 — electrod; 2 — electrod tubular răcit cu apă; 3 — admisia metanului; 4 — electrod auxiliar de aprindere; 5 — încăpere răcită cu apă.

arcului se menține la 7000 V × 1000 A; lungimea electrodului pământat, tubular și răcit cu apă (2), este de 1 m. La electrodul tubular are loc contactul dintre arc și gaz și se desfășoară în principal reacția de cracare. Conversia CH_4 după o trecere este de ~50%, produsul de reacție conținînd 13% C_2H_2, 1% C_2H_4, 50% H_2 și 36% CH_4 nereacționat. Deoarece C_2H_2 nu este stabilă la temperaturi înalte, incinta 5, unde se culeg produșii de reacție, se răcește la cca 150°C prin pulverizare cu apă. Alături de concentrația mare în acetilenă, consumul relativ mic de energie în arc (10 kWh/kg C_2H_2) este un indice tehnico-economic avantajos; el este apropiat de consumul de energie în procedeul de obținere a C_2H_2 din CaC_2. Însă, ținînd cont de o serie de avantaje ale metodei, obținerea C_2H_2 prin electrocracare revine în general mai ieftină decît prin procedeul de carbid. Coeficienți economici încă și mai buni se pot obține la prelucrarea prin metoda arcului a altor hidrocarburi saturate cum sînt C_2H_6, C_3H_8 și amestecul acestora cu CH_4. Prin realizarea în bune condiții a reacției de electrocracare a CH_4 și a altor hidrocarburi în arcuri de temperaturi ridicate, este necesară respectarea unei serii de condiții, printre care se menționează: un timp de reacție de ordinul 10^{-3} s, viteza liniară a gazului de cca 1000 m/s și o răcire rapidă a produșilor de reacție. Energia specifică, definită prin raportul dintre cantitatea de energie dezvoltată de descărcare și cantitatea de substanță care pătrunde în arc, într-un interval de timp dat, este o mărime importantă pentru determinarea gradului de transformare. Ea se exprimă prin kWh/m³ gaz (în condiții normale) sau kWh/l și se simbolizează prin P/V, unde P este puterea descărcării, iar V volumul de substanță intrat în arc, în decurs de o oră. La electrocracarea metanului valoarea optimă a energiei specifice este de 2,5 kWh/m³ CH_4.

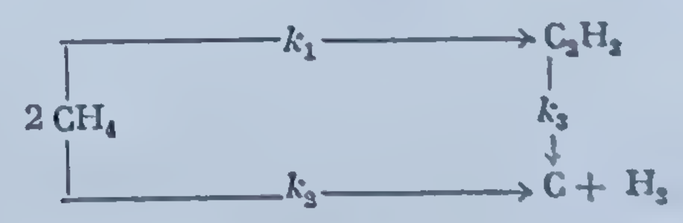
Cinetica electrocracării CH_4. Cinetica reacțiilor în descărcări electrice a fost bine studiată în cazurile următoarelor reacții:

$$2\,CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\,H_2 \qquad (III)$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO \qquad (I)$$

$$3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3 \qquad (IV)$$

În prima etapă, între anii 1920 și 1930, s-au făcut încercări pentru a evidenția analogia dintre reacțiile gazelor în descărcări și electroliza din soluții; s-a dat și o lege a echivalenței electrochimice, asemănătoare legii lui Faraday de la soluții, dar care a fost părăsită, din cauza deosebirilor fundamentale ce există între ele. Astfel, la electroliza obișnuită, masa descompusă depinde de intensitatea curentului și în nici un caz de distanța dintre electrozi, cu care e proporțională masa de substanță transformată în descărcări electrice. Tot proporțional cu această distanță se modifică și căderea de tensiune. De aici concluzia că viteza reacțiilor chimice din descărcările electrice este proporțională cu puterea P a descărcării. Studiile de cinetică a reacțiilor din descărcări au relevat dificultățile legate de imposibilitatea practică a determinării timpului de reacție. Problema se poate rezolva prin introducerea în ecuațiile cinetice a unei mărimi proporționale cu timpul și anume, reciproca vitezei volumice de scurgere a gazului prin vasul de reacție, $1/V$. După cum indică experiența, la electrocracarea CH_4, pe lîngă reacția principală de formare a C_2H_2, se desfășoară o serie întreagă de alte reacții, ducînd la produși nesaturați, între care etena deține locul principal, sau chiar la descompunerea hidrocarburilor în elemente. Însă, într-o primă aproximație, cinetica de transformare a CH_4 și de acumulare a C_2H_2 se poate considera independentă de mecanismele reacțiilor și desfășurîndu-se după schema:



Conform schemei, CH_4 participă la două reacții principale, iar C_2H_2 este produs intermediar în altele două, succesive. Concentrația C_2H_2 (sau gradul de conversie al CH_4 în C_2H_2) ar trebui să treacă printr-un maxim, ceea ce experiența confirmă. Valorile vitezelor specifice, k_1, k_2 și k_3, nu depind de puterea P a arcului. Pentru deducerea ecuației cinetice, să considerăm o zonă de reacție avînd formă cilindrică (fig. 9) prin care pătrund dinspre stînga

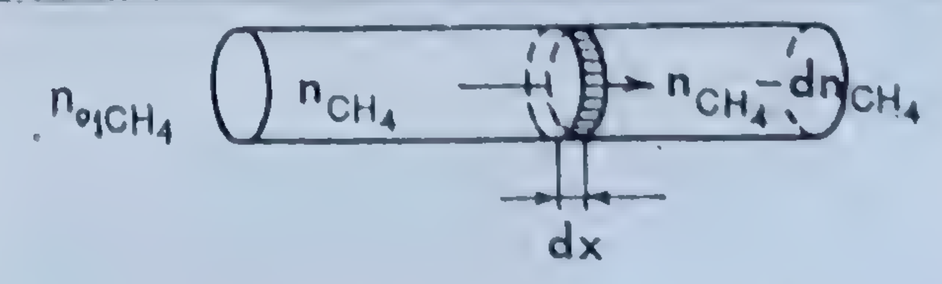


Fig. 9. Zonă cilindrică de reacție la electrocracarea metanului.

n_{0,CH_4} moli de metan. Să ne imaginăm în acest cilindru un strat foarte subțire, a cărui traversare de către cel n_{CH_4} moli de metan în intervalul de timp dt se soldează cu micșorarea numărului de moli de CH_4 la $n_{CH_4} - dn_{CH_4}$. Viteza globală de transformare a CH_4 în acest strat se scrie:

$$-\frac{dn_{CH_4}}{dt} = (k_1 + k_2)\, P n_{CH_4} \qquad (9)$$

iar viteza de acumulare a C_2H_2 este:

$$\frac{dn_{C_2H_2}}{dt} = \frac{1}{2} k_1 P n_{CH_4} - k_3 P n_{C_2H_2} \qquad (10)$$

deoarece se consideră directă proporționalitatea între viteza reacției și puterea P. Integrînd ecuația (9) între 0 și t, respectiv n_{0,CH_4} și n_{CH_4}, se obține:

$$n_{CH_4} = n_{0,CH_4} \exp\,[-(k_1 + k_2)Pt] \qquad (11)$$

sau încă:

$$n_{CH_4} = n_{0,CH_4} \exp\,[-(k_1 + k_2)P/V] \qquad (12)$$

deoarece timpul de reacție, t, este invers proporțional cu viteza de scurgere a gazului; înlocuirea lui t cu $1/V$ aduce și modificarea dimensiunilor constantelor k_1 și k_2. Printr-o transformare simplă, se poate exprima conversia globală a metanului:

$$\frac{n_{0,CH_4} - n_{CH_4}}{n_{0,CH_4}} \equiv \Delta = 1 - \exp\,[-(k_1 + k_2)P/V] \qquad (13)$$

Să introducem valoarea lui n_{CH_4} din ecuația (12) în ecuația (10), să integrăm și să facem aceeași transformare ca mai sus, în funcția primitivă obținută. Se ajunge astfel la gradul de conversie al CH_4 în C_2H_2:

$$\frac{2n_{C_2H_2}}{n_{0,CH_4}} \equiv \gamma =$$

$$= -\frac{k_1}{k_1 + k_2 - k_3}\,[1 - \exp(-k_1 - k_2 + k_3)P/V]\exp(-k_3 P/V). \qquad (14)$$

În sfîrșit, este posibilă exprimarea consumului de energie pe m^3 acetilenă luat în condiții normale; se poate arăta că:

$$\frac{P}{V}\,\frac{2}{\gamma} = \frac{2(k_1 + k_2 - k_3)P/V \exp(k_3 P/V)}{k_1\{1 - \exp[-(k_1 + k_2 - k_3)P/V]\}}\ (\mathrm{kWh/m^3\ C_2H_2}) \qquad (15)$$

În ecuațiile (13) — (15) constantele k_1, k_2 și k_3 apar la exponent alături de P/V. Deoarece exponentul este adimensional, rezultă deci că $[k_1] = [P/V]^{-1} = \mathrm{m^3/kWh}$ (dacă V se exprimă în m^3/h și P în kW). Se observă că dimensiunile constantelor de viteză k_i sînt diferite de ale constantelor de viteză din cinetica chimică obișnuită. Să exprimăm ecuația (13) sub formă de serie a puterilor lui P/V:

$$\Delta = 1 - \exp[-(k_1 + k_2)\,P/V] = (k_1 + k_2)\frac{P}{V} \cdot$$

$$-\frac{(k_1 + k_2)^2(P/V)^2}{2!} + \frac{(k_1 + k_2)^3(P/V)^3}{3!} \qquad (16)$$

Dacă viteza curentului gazos este mare, P/V este mic și puterile superioare ale lui se pot neglija, astfel că:

$$\Delta = (k_1 + k_2)P/V, \qquad (17)$$

sau

$$k_2 + k_3 = \frac{V\Delta}{P} \cdot \qquad (18)$$

Deci $(k_1 + k_2)$ este cantitatea de metan, exprimată în m^3/h, transformată de unitatea de putere sau numărul de m^3 CH_4 transformat de cantitatea de energie de 1 kWh. La P/V mici, Δ este direct proporțional cu P/V, coeficientul unghiular fiind $k_1 + k_2$. Eremin a verificat relațiile (13) — (15) la electrocracarea $CH_4 \rightarrow C_2H_2$, pentru presiuni variind între 40 și 150 mm Hg, pentru intensități de curent între 0,5 și 5 A, și distanțe interelectrodice de 18—50 cm. Valorile constantelor de viteză determinate experimental sînt:

$$k_1 = 0{,}317\ \mathrm{m^3/kWh};$$

$$k_2 = 0{,}026\ \mathrm{m^3/kWh};$$

$$k_3 = 0{,}058\ \mathrm{m^3/kWh}.$$

Suma $k_1 + k_2$, numită eficiență energetică globală a descărcării, în sensul transformării CH_4, este de 0,3:3 m^3/kWh. Dacă presiunea crește pînă la 1 atm, eficiența energetică scade la 0,196 m^3/kWh. Același efect îl are transformarea arcului în descărcarea luminescentă la intensități de curent prea mici și presiuni coborîte. La noi în țară, un colectiv condus de A. Ionescu, fost profesor de chimie fizică al universității clujene, a pus la punct, în anii '50, un procedeu de electrocracare a metanului la acetilenă. Procedeul s-a bucurat de validare tehnologică. (V. *Electrocracare*)

În general, răspîndirea reactoarelor cu plasmă este legată de costul energiei electrice, care reprezintă cca 20% din costul total. Lipsa poluării, simplitatea reactoarelor, realizarea proceselor într-o singură etapă și obținerea unor produși foarte puri (în special în reactoarele cu inducție în domeniul frecvențelor radio, recent introduse), constituie avantaje care nu sînt neglijabile atunci cînd sînt confruntate cu prețul de cost.

Bibl.: Eremin, E. N., *Elementi gazovoi elektrohimii*, Izd. Moskovskovo Univ., Moskva, 1961; Milazzo, G., *Electrochimie*, vol. 2, cap. XII, Dunod, Paris, 1969; Ibberson, V., *Chemical engineering in plasma*, New Scientist, 56 (821), 446, 1972.

ELECTROCHIMIE A SĂRURILOR TOPITE. Termenul de sare topită se utilizează, astăzi, în sens mai larg, depășind sfera compușilor total ionici, derivați din săruri simple. Mul-

te sisteme aparținînd azi acestei clase, cum ar fi silicații, clorurile metalelor din grupa a II-a B, cloroaluminații, pot să-și modifice ionicitatea și deci proprietățile ionic conductoare, cu temperatura, presiunea sau compoziția. Topiturile anorganice se mențin în stare lichidă stabilă pînă la temperaturi foarte ridicate (~ 1800 K). Cele mai ușor fuzibile sînt în stare lichidă sub 100°C, dar incluziuni de molecule organice simple, polare, duc la eutectice avînd temperaturi de topire inferioare celei ordinare. În topiturile hidraților apa constituie component al amestecului topit; halogenurile alcaline sau alcalino-pămîntoase au aplicații în industria metalurgică, grație stabilității lor termice și electrochimice și a unor capacități termice bune. Sărurile topite alături de solvenții organici reprezintă o bună parte a solvenților neapoși. Fiecare tip de anion stă la baza unei serii de topituri, pentru care proprietățile fizice și electrochimice sînt determinate, în subsidiar, de cationul conjugat sau amestecul de cationi prezenți; eutecticul LiCl—KCl se distinge, în proprietăți de detaliu, de binarul NaCl—KCl, chiar dacă ambele topituri manifestă comportamentele generale ale topiturilor de cloruri. Pentru sistematizare se poate adopta următoarea clasificare a topiturilor:

A) topituri ce provin de la săruri simple (NaCl, KCl...), electroliți ionofori (v. *Electrolit* și *Soluții de electroliți*), alcătuiți din ioni sferici și ale căror proprietăți pot fi descrise cu ajutorul mecanicii statistice clasice;

B) topituri oxianionice, cum ar fi azotații alcalini, avînd temperaturi de fuziune joase, prezentînd tendință de descompunere termică și sensibilitate față de forțele de polarizare și alți factori asociați cu anionii deformabili;

C) topituri de polimeri sau de rețea, cum ar fi $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, avînd caracter de sticle, în care proprietățile depind de raportul molar $Na_2O : B_2O_3$ și temperatură;

D) topituri moleculare ($HgCl_2$ ș.a.), avînd caracter de lichide mai degrabă covalente, autodisociere limitată și proprietăți dependente de presiune. O serie de lichide organice, cristalele lichide și, eventual, apa fac parte, de asemenea, din această categorie:

E) topituri apoase, cum ar fi hexahidratul $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, care topesc la temperaturi foarte joase și formează lichide viscoase, ionice, ale căror compoziții depind de presiunea de vapori a apei. Topiturile din categoriile A și B constituie exemple tipice, ionice, au fost bine studiate și la ele se vor face referiri frecvente. La acestea sînt prezente următoarele proprietăți: bună termostabilitate, bună stabilitate electrochimică, capacitate calorică mare, transfer de căldură bun, viteze de reacție (chimice și electrochimice) mari, bune conductivități ionice și bune proprietăți de solvent. În sărurile topite ale halogenurilor individuale sau binare se formează ioni complecși, care influențează proprietățile lor electrochimice. Comportamentul este prezent, în special, la bromurile și iodurile metalelor alcalino-pămîntoase. Măsurători de potențial de electrod s-au efectuat în diverse topituri; cele mai cuprinzătoare sînt pentru halogenuri, iar cele mai restrînse pentru azotați și sulfați. Această situație reflectă stabilitatea electrochimică limitată a celor din urmă, consecință a electroactivității catodice cît și anodice a oxianionilor:

$$NO_3^- + 2e^- \rightarrow NO_2^- + O^{2-}.$$

Cel mai bun electrod de referință de specia întîi este cel de Cl_2/Cl^- în topituri de cloruri, dar se utilizează și electrozi de specia a 2-a de tip Ag/Ag^+ sau Pt/Pt^{2+}. Tehnicile electroanalitice în soluțiile apoase pot fi adaptate studiilor în topitură, obținîndu-se informații despre constantele de stabilitate, transportul ionic, mecanismul unor reacții de electrod, produși de reacție ș.a. Coeficienții de difuzie și excese superficiale datorate adsorbției sînt reproduse în tabelele 1 și 2;

Tabelul 1

Coeficienții de adsorbție Γ și coeficienții de difuzie D ai Cd^{2+} din măsurători cronopotențiometrice

c_{KBr}(moli/l)	Γ(moli/cm²)	D(cm²·s⁻¹)
$28{,}29 \cdot 10^{-3}$	$0{,}899 \pm 0{,}183 \cdot 10^{-10}$	$4{,}6 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-6}$
$44{,}49 \cdot 10^{-3}$	$0{,}941 \pm 0{,}394 \cdot 10^{-10}$	$4{,}2 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-6}$
$64{,}88 \cdot 10^{-3}$	$1{,}315 \pm 0{,}149 \cdot 10^{-10}$	$3{,}9 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-6}$
$91{,}10 \cdot 10^{-3}$	$1{,}440 \pm 0{,}224 \cdot 10^{-10}$	$3{,}4 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-6}$

$c_{Cd^{2+}} = 0{,}698 \cdot 10^{-3}$ M, în $NaNO_3 + KNO_3$, la 523 K, cu adaos de KBr.

Tabelul 2

Coeficienți de absorbție pentru Cd^{2+}, determinați din voltametrie cu baleiaj liniar

c_{KBr}(moli/l)	Γ(moli/cm²)
$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}93 \cdot 10^{-10}$
$4{,}72 \cdot 10^{-3}$	$8{,}99 \cdot 10^{-10}$
$9{,}16 \cdot 10^{-3}$	$9{,}12 \cdot 10^{-10}$
$18{,}27 \cdot 10^{-3}$	$9{,}05 \cdot 10^{-10}$
$44{,}54 \cdot 10^{-3}$	$1{,}38 \cdot 10^{-10}$
$163{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}66 \cdot 10^{-10}$

$c_{Cd^{2+}} = 0{,}376 \cdot 10^{-3}$ M, în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, la 323 K, cu adaos de KBr, viteza de baleiaj 5 V/s.

nu există încă un model precis al adsorbției în topiturile saline. În ciuda unor diferențe radicale între apă și topiturile saline, interfața metal/topitură prezintă multă analogie cu interfața metal/soluție apoasă de electrolit. Capacitatea stratului dublu (valoare minimă) este de același ordin de mărime la ambele sisteme, potențialele încărcării nule se găsesc în aceeași zonă de electroactivitate; fenomenul de electrocapilaritate se regăsește și la interfața metal/topitură. Multe reacții de electrod sînt controlate difuziv. În topiturile ce conțin săruri ionice, migrația ionilor dizolvați lipsește, transportul de masă avînd loc, în general, în condiții de laborator, prin difuzie liniară. La temperaturi foarte înalte și în condiții industriale, transportul convectiv poate deveni important. Uneori omogenizarea convectivă survine de pe urma încălzirii prin efect Joule.

Reacțiile de electrod s-au studiat pe metale lichide sau solide. Mercurul, plumbul, bismutul și argintul au fost cei mai studiați electrozi lichizi. De exemplu, electrodul picător de mercur s-a utilizat mai ales în azotați și cloroaluminați, iar ceilalți în halogenuri. Atunci cînd metalul are o singură stare de oxidare stabilă în topitură și depunerea are loc pe electrod lichid, procesul poate fi rapid; de exemplu, depunerea catodică a Pb^{2+} pe Pb topit se caracterizează printr-o densitate de curent de schimb de ~ 1 A/cm², chiar la concentrații relativ mici (~ $5 \cdot 10^{-3}$M). În privința reacțiilor cu electrod metalic solid, ele pot fi complexe sau simple. Complexitatea are diverse cauze, mai mult sau mai puțin elucidate, și se poate manifesta și la reacții aparent simple, cum ar fi $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ (solid). S-ar părea că reacțiile de transfer de sarcină cuplate cu etape chimice se desfășoară fără suprapotențial la temperaturi ridicate. În realitate, reversibilitatea transferului poate fi reală, chiar dacă viteza globală a reacției este mică din cauza etapei chimice cuplate. O serie de probleme se ivesc în soluțiile unor metale refractare în solvenți topiți, cum este cazul $TiCl_4$. Deoarece

$TiCl_4$ este foarte volatilă, ca dispare din soluție, prin evaporare. Din această cauză tehnologia electrochimică nu s-a putut valida la prepararea titanului ($TiCl_4$ trebuia alimentată în celula ce conține topitura). Nu sînt absente nici complicațiile ce provin de pe urma unor clusteri greu solubili și disproporționarea unor specii dizolvate. La modificările ce pot surveni în topiturile saline contribuie și anioni nemetalici. Aceștia se pot transforma atît prin reacții catodice (reducere) cît și anodice (oxidare). De exemplu, anionul azotat, în care N se găsește în starea de oxidare aparentă V, poate fi redus la starea de oxidare III (azotat → azotit), în domeniul de stabilitate al multor topituri, inclusiv al clorurilor. O asemenea comportare se exprima prin formalismul acido-bazic Lux-Flood :

$$NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + O^{2-} \rightarrow NO_2^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^-,$$

unde NO_2^+ este acid Lux-Flood ; date termodinamice și cinetice recente au demonstrat că O^{2-} și NO_2^+ nu au nici o semnificație, nici chiar ca specii intermediare, cel puțin în topituri de nitrați. S-a observat și reducerea directă a anionilor carbonat, fosfat, sulfat și silicat. În timp ce sulfații, carbonații și azotații alcalini și alcalino-pămîntoși au caracter ionic, boranii, fosfații și silicații topiți manifestă un grad mare de polimerizare. În aceștia din urmă cationii se mișcă liber prin rețeaua de anioni, care participă la reacții de echilibru între diverse fragmente ionice, dependente, ca mărime, de temperatură și compoziție. Cu excepția bisulfaților și a hidroxizilor topiți, a soluției de HCl în săruri topite anhidre, ionul H^+ este de mică importanță în topituri. De aceea, pentru topituri, teoria aciditații a lui Lowry-Brönsted s-a înlocuit cu aceea a lui Lux-Flood (L—F), chiar dacă teoriile lui Lewis și Pearson sînt destul de generale pentru a-și păstra valabilitatea și în topituri. Un acid L—F este un acceptor de ion O^{2-} cu formare de bază conjugată :

$$\text{acid L—F} + O^{2-} \rightleftharpoons \text{bază}.$$

Sistemul este prezent, în special, în topituri oxianionice, în care anionii din volumul topiturii pot participa la echilibre care determină, între altele, potențiale de electrod cum ar fi :

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + O^{2-}.$$

Soluțiile care conțin ioni O^{2-} se pot caracteriza printr-o scară pO^{2-} definită analog cu scara de pH :

$$pO^{2-} = -\log a_{O^{2-}} \simeq -\log c_{O^{2-}}.$$

Noțiunea de pO^{2-} are un rol deosebit pentru abordarea coroziunii în topituri. Aciditatea după Lewis s-a dovedit deosebit de utilă la abordarea topiturilor bazate pe $AlCl_3$:

$$AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4$$

unde ionul Cl^- joacă rolul bazei Lewis. Reacțiile anodice din topitură constau fie din degajarea unor produși gazoși, fie din oxidarea unor oxianioni ; de exemplu, din halogenuri topite, se degajă halogenul. Atît degajarea halogenurilor cît și a oxigenului din soluții realizate în topituri de halogenuri se desfășoară după mecanisme incomparabil mai simple decît din soluțiile apoase. În topitură se pot ivi, însă, complicații, în urma formării de specii ca O_2^{2-}, O_2^- (în volumul topiturii) sau oxizi metalici superficiali la electrod. Deseori elucidarea proceselor care se desfășoară în topitură necesită utilizarea, alături de metode electrochimice, staționare și nestaționare și de echilibru, și a unor tehnici spectroelectrochimice sau chiar neelectrochimice. Răspunsul anodic al electrozilor de sulf merită o menționare, datorită importanței acestora în acumulatoarele neconvenționale, calde, Na—S. El este complicat de tendința de concatenare a sulfului elementar și ionic, ceea ce conduce la apariția mult mai frecventă a unor specii S_x^-, S_x^{2-}, decît S_2^{2-} și S_2^- ; un alt element de complicație derivă din caracterul izolator al sulfului (total neconductor). Sărurile topite sînt larg utilizate în procesele industriale și multe din aplicații au caracter electrochimic (electrometalurgie — preparare și rafinare, conversie electrochimică a energiei, galvanotehnică). (Pentru acestea v. *Electrometalurgie*, *Acumulator*, *Pile de combustie*, *Galvanotehnică*.) Aici se vor face unele referiri la coroziunea în topituri saline și la oxidarea anodică a unor metale (anodizare, cloxare ; v. și *Oxidarea anodică a metalelor*). În ceea ce privește coroziunea, deoarece, cu mici excepții, menționate mai sus, topiturile nu conțin H^+, ele se pot considera aprotice. De importanță centrală este ionul O^{2-}. De exemplu, la contactul dintre un metal și topitură de sulfat, se înregistrează coroziune, prin O^{2-}, format în reacția de echilibru :

$$SO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + O^{2-}.$$

Ionul SO_4^{2-} este baza L—F conjugată cu SO_3, care este acidul L—F. Cu cît pO^{2-} este mai mare, cu atît e mai mare efectul coroziv al topiturii. Procesul de depolarizare catodică asociat oxidării anodice a metalului (corodat) constă în reducerea unor ioni de metale mai nobile, prezenți ca impuritate în topitură (1), reducerea unor ioni alcalini sau alcalino-pămîntoși din topitură (2), reducerea unor oxianioni, așa cum s-a văzut mai sus (3) și în reducerea oxigenului $\left(\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}\right)$ (4). Analog cu diagramele Pourbaix ($\varepsilon - p$H) din medii apoase, la coroziunea în topituri saline se construiesc diagrame $\varepsilon - pO^{2-}$, în care se delimitează diversele faze prezente în sistem. Utilizarea topiturilor ca mediu electrolitic pentru oxidarea anodică a unor metale pentru protecție anticorozivă și rezistență la uzură este relativ recentă și stimularea acestei direcții vine din partea industriei electronice și a celei aerospațiale. Majoritatea cercetărilor s-au efectuat asupra aluminiului și a aliajelor sale, dar nici metale ca Ta, Ti, Zr ș.a. nu sînt lipsite de interes. De o importanță pentru morfologia oxidului de metal realizat prin operația de anodizare este starea anhidră a topiturii. În condiții de absență totală a apei, filmul de oxid e transparent, subțire și amorf, la orice tensiune. Dacă este prezentă apa, filmul are caracteristici dependente de domeniul tensiunii aplicate. În tabelul 3 se prezintă condiții de oxidare anodică (anodizare) a unor metale, în săruri topite.

Tabelul 3

Topitura	T_{top} °C	ΔT explorat °C	Metalul anodizat
$NaHSO_4 + KHSO_4$	~ 125	130—180	Al
NH_4HSO_4		184—207	Al
$Na(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	42,7	50—100	Al, Zr
$NaNO_3 + KNO_3$	220	250—300	Al, Ti, Zr
$LiNO_3 + KNO_3$	133,5	140—260	Al și aliaje de Al
$LiNO_3 + NH_4NO_3$	~ 98	110—140	Al
$NaNO_3 + Ca(NO_3)_2$		300—370	Ti
KNO_3	337	400—450	Al, Ti
$NaNO_3 + NaNO_2 + KNO_3$	142	150—200	Zr
$LiNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$	125	217—400	Al, Ta
$NaNO_3$	271	315	Ti
$NH_4NO_3 + CO(NH_2)_2$	43,5	45—80	Al, Ti
$RbNO_3$	316	350—390	Ti

ELECTROCOROZIUNE, tip de coroziune subterană, cauzat de curenţii vagabonzi din sol. Curenţii vagabonzi sau de dispersie apar în sol în mod accidental, prin scurgeri de la diverse surse de curent continuu, cum ar fi aparatele de sudură electrică, băile de electroliză, instalaţiile pentru protecţia catodică, căile ferate electrificate, şinele de tramvai etc. Aceşti curenţi sînt denumiţi vagabonzi deoarece sînt variabili ca intensitate şi ca traseu parcurs (fig. 1). Curentul

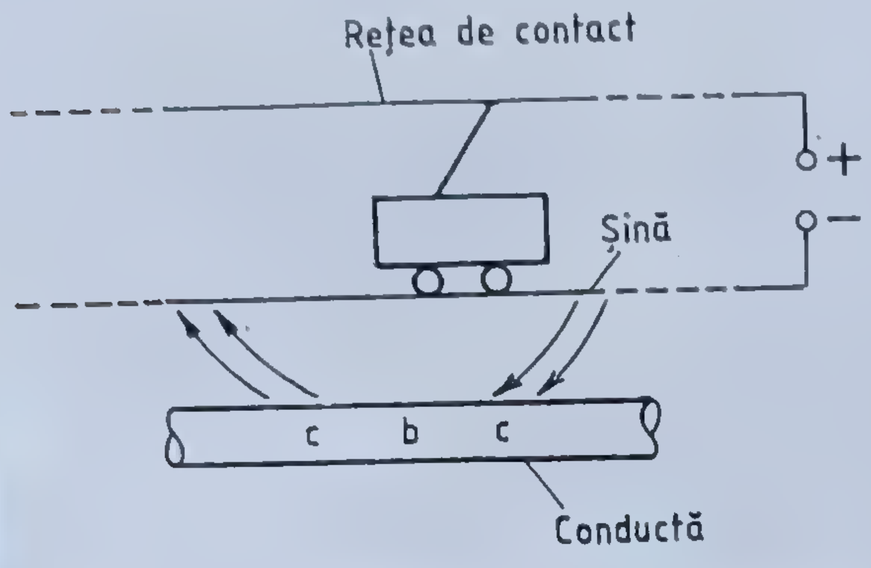


Fig. 1. Formarea curenţilor vagabonzi (de dispersie).

electric circulă de la polul pozitiv prin reţeaua de contact şi se întoarce spre polul negativ prin şină. În funcţie de proprietăţile rezistive ale solului, o parte a curentului este disipată în sol (săgeţi curbe) şi în straturile metalice insuficient izolate sau cu izolaţii defecte, a căror rezistenţă este mai mică decît a solului înconjurător. Pe parcursul curenţilor de dispersie se pot distinge 3 zone: de intrare sau catodică (a), inofensivă sub aspect coroziv, zonă de trecere (b), şi ea inofensivă coroziv, şi zona anodică (c), de ieşire, activă din punct de vedere coroziv (ciupituri, plăgi în adîncime). Datorîndu-se unei surse de curent exterioare, zona anodică (avînd polaritate pozitivă în raport cu solul) se va dizolva conform legilor electrolizei; de aceea, pierderile în metal se pot evalua cu precizie. Astfel, o intensitate de curent de dispersie de 1A poate dizolva, în cursul unui an, 9 kg Fe, 11 kg Cu, 39 kg Pb etc. Rolul principal în apariţia curenţilor de dispersie îl deţine natura solului — respectiv rezistivitatea lui; cu cît aceasta este mai mică, trecerea curentului e mai uşoară. De exemplu, solurile argiloase avînd o structură compactă sînt mai bune conducătoare decît cele nisipoase (structură cu discontinuităţi). Densităţile curenţilor vagabonzi sînt foarte diferite. Valori cuprinse între 0,1 şi 0,3 mA/dm² provoacă pierderi însemnate, iar între 0,3 şi 0,7 mA/dm² se manifestă distrugeri intense localizate. În subsolul din zona oraşului New York s-au decelat, într-o conductă de apă din preajma unei reţele de curent continuu, curenţi vagabonzi avînd intensităţi de pînă la 70 A. Variaţiile de direcţie şi intensitate se pot sesiza prin măsurarea potenţialului conductă/sol: absenţa curenţilor vagabonzi este demonstrată de constanţa potenţialului conductă/sol. Variaţiile maxime se înregistrează în zonele catodică şi anodică (fig. 1); ele se cifrează la cîţiva volţi. Dispozitive de compensare permit determinarea intensităţii şi a direcţiei de propagare a curenţilor de dispersie. Distrugerile datorate curenţilor de dispersie se combat prin realizarea de drenaje electrice, prin mărirea rezistivităţii solului în zonele unde e posibilă propagarea acestor curenţi, prin izolarea conductelor subterane, masticuri sau alte straturi izolatoare (protecţie pasivă) şi prin protecţie catodică (protecţie activă). Date din literatura de specialitate menţionează distrugerea structurilor metalice din sol şi prin curenţi de dispersie proveniţi de la surse de curent alternativ. Principala sursă de curent alternativ din sol o constituie reţeaua utilizată la tracţiunea electrică. Deoarece rezistivitatea şinelor de cale ferată electrică este, în general, de vreo 5 ori mai mare în curent alternativ decît în curent continuu, o proporţie mai mare din cel dintîi va trece, dispers, în sol. Cercetările au permis exprimarea limitei de densitate de curent periculoase pentru structura metalică (oţel); ea depinde de frecvenţa f a curentului alternativ:

$$i = 46{,}7\, f^{0{,}56}\ \mathrm{mA/dm^2}.$$

Relaţia este valabilă în domeniul de frecvenţe cuprins între 0,05 şi 50 Hz. Limita de 400 mA/dm² se consideră prag (inferior) al pericolului de distrugere corozivă. Menţionăm că, tot pentru oţel, limita inferioară de pericol a densităţii de curent de dispersie continuu este de 0,75 mA/dm², corespunzătoare unei viteze de coroziune de 1,86 g/m²·zi sau o eroziune de 0,086 mm/an. Măsurători efectuate pe eşantioane de plumb au arătat că un curent dispers alternativ, avînd intensitatea de 1 A, provoacă în sol o pierdere de 29 g plumb, ceea ce corespunde la numai 1,1% din cantitatea de plumb distrusă de un curent dispers continuu. În cazul unui contact umed între Pb, Fe şi ghips, din cauza unor oxizi ce se formează şi care au rol redresor, curentul alternativ ce trece poate dobîndi o componentă de curent continuu de aproape un procent care poate distruge plumbul, avînd rol de anod în acest sistem. Astfel, la o rezistenţă a sistemului de $10^3\ \Omega$ şi o tensiune de 220 V, intensitatea curentului alternativ valorează 220 mA, iar componenta de curent continuu cuprinsă între 1,5 şi 2 mA. Acest curent poate provoca transformarea a 0,12 g Pb într-o zi sau 3,6 g pe lună, în săruri sau oxizi (prin oxidare anodică). Dacă acţiunea este localizată de o suprafaţă redusă a plumbului, distrugerea are loc în timp foarte scurt. Aluminiul, utilizat la protejarea unor cabluri, se distruge atît în zona catodică, cît şi în cea anodică (fig. 1). O cantitate de 1Ah (curent alternativ), într-un sol de compoziţie argiloasă, poate cauza pierderi anuale de —240 g, ceea ce reprezintă doar 0,6% din daunele provocate de aceeaşi cantitate de electricitate în curent continuu. Coroziunea aluminiului de către curenţii vagabonzi diferă în cele două forme de curent: în cazul curentului continuu, atacul este uniform pe toată zona anodică şi catodică (v. fig. 1), pe cînd în cazul curentului alternativ, atacul are loc în profunzime, cu posibilitatea de străpungere.

ELECTROCRACARE, procedeu de fabricare a acetilenei din gaz metan, singur sau în amestec cu omologii săi, prin cracare la temperaturi de 1400—1500 °C, în arc electric de curent continuu. Procedeul s-a dezvoltat încă din anul 1940, prin construcţia primei instalaţii la Chemische Werke Hüls, în RFG, iar în anii '60 la Combinatul Chimic Borzeşti. Din 1963 pînă în 1969 a funcţionat o instalaţie de 25 000 t/an acetilenă, a firmei Du Pont, la Montague, Michigan, SUA, care piroliza un amestec de hidrogen şi gaze petroliere lichefiate (GPL), într-un arc electric de curent continuu, stabilizat magnetic. Reacţia de piroliză a hidrocarburilor are loc într-un reactor cu arc electric, stabilizat chiar cu gazul de reacţie. În prezent există două tipuri de reactoare pentru e., unele care funcţionează cu gaz metan şi omologi, amestec cu cifra de carbon de aproximativ 1,3 şi altele care funcţionează cu hidrocarburi lichide şi benzină uşoară. Între ele nu există diferenţe esenţiale. Reactoarele din prima categorie sînt

formate din următoarele părți: camera de distribuție a gazelor de reacție, camera de reacție și răcitorul de gaze (quench), ca în fig. 1. Gazele intră tangențial în camera de

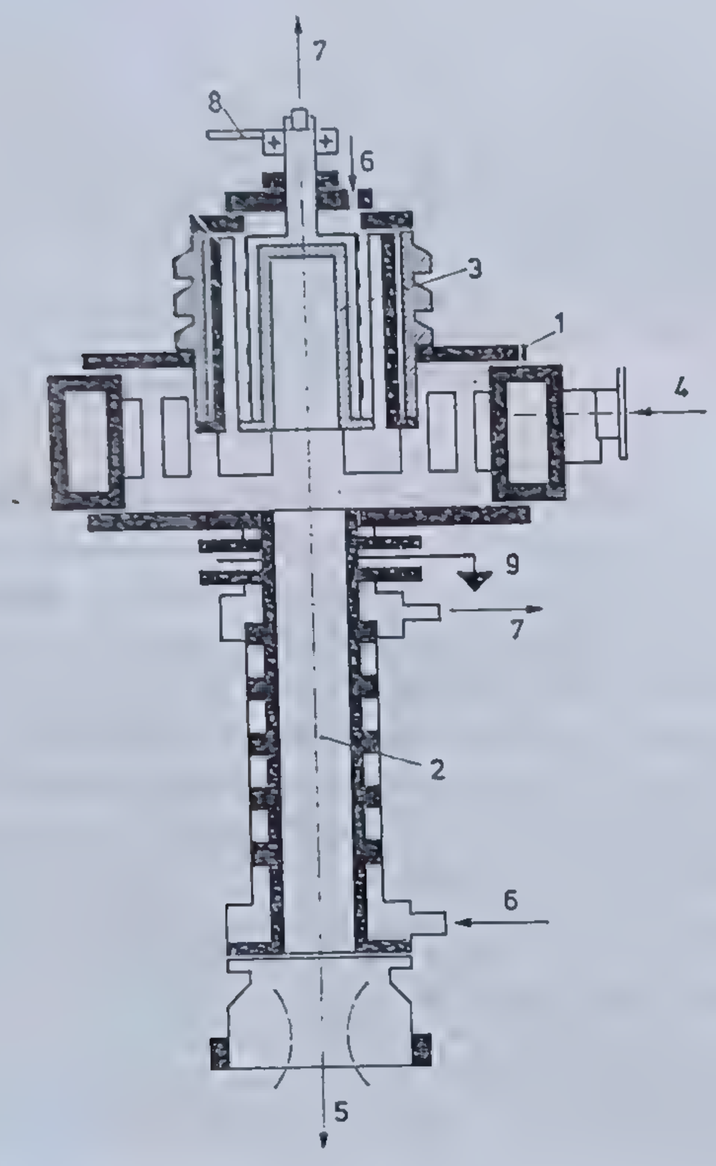


Fig. 1. Reactor pentru obținerea acetilenei prin cracarea gazului metan și a omologilor (propan) în arc electric în curent continuu:
1 — capac; 2 — tub de reacție; 3 — electrod superior; 4, 5 — intrarea și ieșirea gazelor; 6, 7 — intrarea și ieșirea apei de răcire; 8 — legătura la curentul de înaltă tensiune; 9 — legarea la pămînt.

distribuție, cu diametrul de 1 m și înălțimea de 0,4 m. Din conducta de alimentare, gazele pătrund în distribuitor, în care capătă o mișcare circulară, iar din acesta prin niște fante de 12 mm, în interiorul camerei de distribuție. În urma acestor șicane, gazele țîșnesc în vîrtej, își măresc viteza, ajungînd în camera de reacție 2 sub forma unui curent răsucit; camera de reacție constituie totodată electrodul inferior. Camera de reacție are diametrul de 90 mm și lungimea de cca 1 m; aici se formează un arc electric pornind de la electrodul 3, care constituie polul negativ al curentului continuu; acesta este construit din cupru și se izolează de reactor printr-un izolator de porțelan. Toate celelalte părți ale reactorului, care sînt legate la pămînt, sînt din oțel. Sub cutia ciclon (camera de distribuție) se găsește electrodul auxiliar de amorsare, acționat pneumatic. Atît electrodul superior cît și cel auxiliar se răcesc cu apă pentru a preîntîmpina topirea lor. Imediat la ieșirea din arc are loc înghețarea echilibrului stabilit în reactor, prin injectarea apei pulverizate de o duză, gazele fiind răcite pînă la 150 °C. Un astfel de reactor prelucrează 2800 Nm³/h gaz metan, presiunea la intrare fiind 1,5 — 1,8 bar. Arcul electric consumă cca 7000 kW, tensiunea de alimentare este 7000 V, intensitatea 1000 A iar cos φ 0,71—0,75. Viteza gazelor în camera de reacție este 1000 m/s, timpul de contact 0,001 s. Arcul electric are o grosime de numai cîțiva milimetri și se întinde pînă aproape de capătul inferior al tubului de reacție, avînd o lungime de aproximativ 1 m. Determinările spectroscopice au arătat că temperatura lui în mijloc este de 5000...6000 °C. La această temperatură, la care sînt stabili numai ionii și atomii, nu se poate forma acetilenă; ea se formează în zonele din vecinătatea arcului, unde energia nucleului fierbinte se răspîndește prin radiație sau prin protoni și electroni (care au o mobilitate foarte mare, datorită dimensiunilor lor reduse, trec instantaneu în zonele mai reci ale arcului unde energia lor se transformă în căldură). Sarcina termică a camerei de reacție este de $850 \cdot 10^6$ kcal/m³. Eroziunea intensă a tubului de reacție, din cauza vitezelor foarte mari și a particulelor de negru de fum, îl scot din uz numai după 200 h de funcționare. De asemenea, electrodul superior de cupru se schimbă la 1000—2000 h de funcționare, sau se mănșonează. Conversia metanului la acetilenă este de 40—50%, concentrația acetilenei în gazul cracat care iese din reactor depășește 13% cînd se lucrează cu metan, producția unui reactor este de 0,5 t/h, iar consumul de energie electrică este de 1180 kWh pentru 100 kg acetilenă. Dacă alimentarea reactorului se face cu hidrocarburi lichide și cu benzină ușoară timpul de contact crește la $2—3 \cdot 10^{-3}$ s, dar se formează pe lîngă acetilenă (15,9 % vol) și cca 7,1% vol. etenă în gazul de reacție. Restul este format din cca 2% vol. omologi ai acetilenei, 6,5% vol. hidrocarburi $C_2—C_4$ saturate și nesaturate, 17% vol. metan, cca 50% vol. hidrogen și uleiuri aromatice. Se formează și negru de fum, care este separat în cicloane (cca 80%) ca negru de fum uscat, restul fiind spălat de apă și de ulei în procesul ulterior de prelucrare a gazelor de reacție. Pentru obținerea a 100 kg acetilenă sînt necesare 253 kg hidrocarburi, 960 kWh în reactor, producîndu-se totodată 45 kg etenă, 60 kg negru de fum, 340 m³N hidrogen și 16 kg uleiuri aromatice ușoare. Separarea acetilenei din gazele de reacție, purificate de negrul de fum, hidrocarburi aromatice și o parte din omologii acetilenei prin spălare preliminară, se face în mod deosebit în cele două procedee. La procedeul care funcționează cu gaz metan în reactorul de piroliză, se folosește procedeul B A S F de absorbție a acetilenei în *N*-metilpirolidonă (NMP) după schema simplificată din fig. 2. Gazul este prespălat cu solvent în coloana 1, la o ușoară suprapresiune (0,2 bar). Astfel se îndepărtează o parte din omologi și aromatele grele, apoi se comprimă pînă la 14—16 bar în compresorul 2, după care intră în coloana de absorbție cu NMP 3, în care acetilena și omologii săi sînt absorbite, gazul rezidual, compus mai ales din metan și hidrogen, se trimite la termocentrală. Solventul este destins și acetilena se desoarbe în coloana 4, la presiunea de 0,3 bar. Acetilena se mai purifică cu o motorină parafinoasă în coloana 8 și în final se spală cu o soluție de sodă în coloana 9, obținîndu-se acetilenă de 99,5% vol. impurificată cu urme de metilacetilenă, etenă și inerte. NMP din care s-a desorbit acetilena este preîncălzită în schimbătorul 6 cu NMP purificată în colona 5, distilată în vid pentru îndepărtarea apei și a omologilor, răcită în schimbătorul 6 și apoi recirculată la absorbție. Un anumit debit de NMP din coloana 5 este purificat suplimentar prin evaporare în vid, și recondensare, iar polimerii se diluează cu apă și se dau la haldă. Se consumă cca 20 kg NMP la 1t acetilenă și tot 20 kg/t motorină parafinoasă. În procedeul de piroliză a hidrocarburilor lichide în arc electric, purificarea se face prin spălare preliminară cu un ulei aromatic în coloana 1 din fig. 3, apoi gazele se comprimă la 19 bar și se absorb în apă în coloana 3. Gazul rezidual care iese pe la vîrful coloanei 3 se trimite la o instalație de separare criogenică, pentru separarea etenei, metanului și hidrogenului. Acetilena se desoarbe în 4 coloane, la presiunea de 2, 1, 0,2, și 0,05 bar abs. Ultimele două trepte care lucrează la vid au pompele 5 pentru realizarea vidului și comprimarea acetilenei desorbite. Acetilena brută este apoi răcită la —10°C în recuperatorul 6, apoi prin răcire cu amoniac ajunge la —40°C și, în sfîrșit, într-un ciclu frigorific cu etenă, la —80°C. În primul răcitor se separă apa condensată, în celelalte două, acetilenele superioare. În vederea reducerii consumului de energie elec-

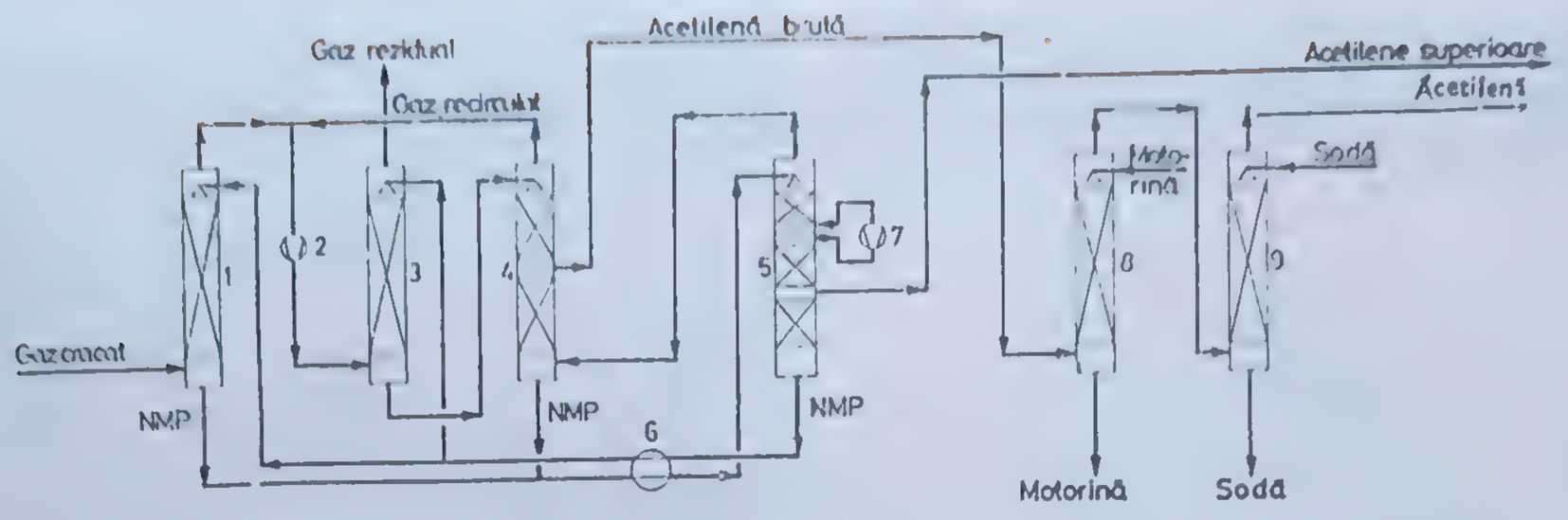


Fig. 2. Schema simplificată a instalației de concentrare și purificare a acetilenei cu *N*-metilpirolidonă. Gazul cracat obținut prin piroliza în arc electric a metanului amestecat cu propan: 1 — coloană de prespălare; 2 — compresor; 3 — coloană de absorbție cu NMP; 4 — coloană de desorbție acetilenă; 5 — coloană de distilare și stripare în vid; 6 — schimbător de căldură — recuperator; 7 — pompă de vid; 8, 9 — coloane de purificare finală.

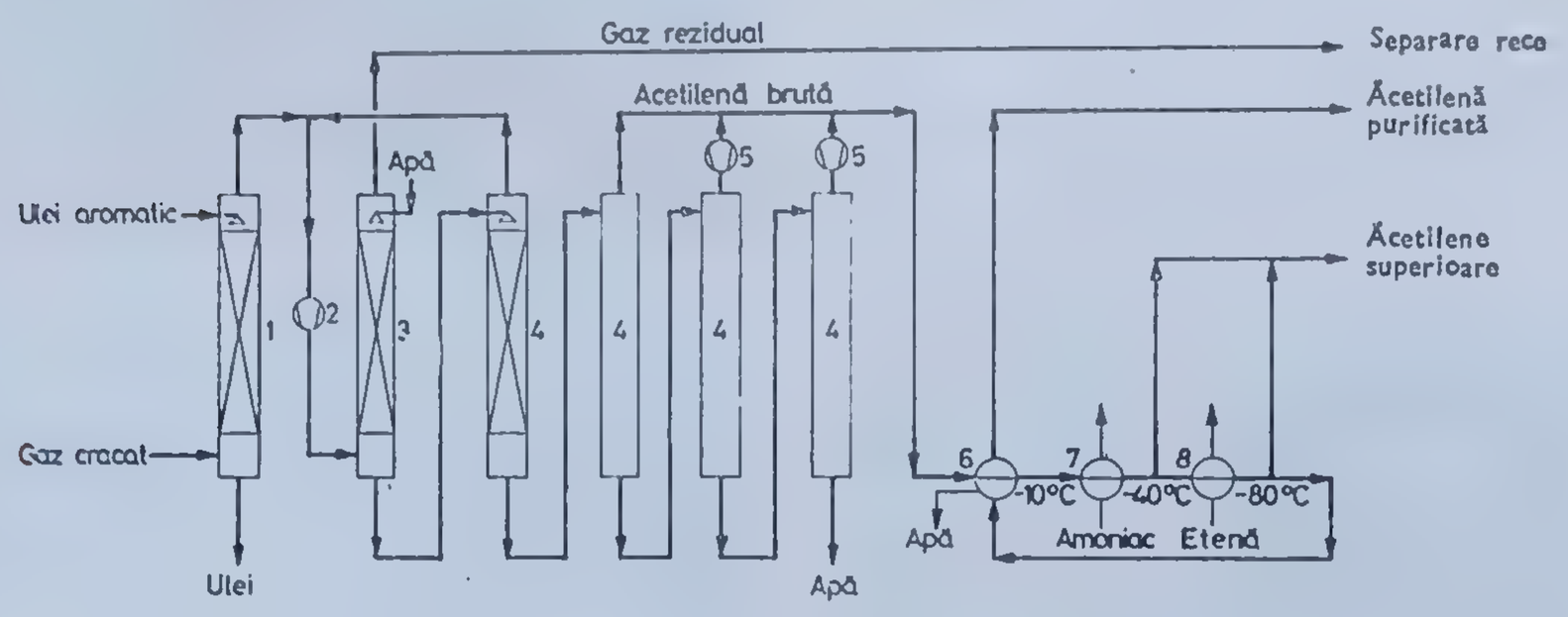


Fig. 3. Schema de concentrare a acetilenei cu apă și purificare prin răcire avansată: 1 — coloană de purificare preliminară a gazului cracat cu ulei aromatic; 2 — compresor; 3 — coloană de absorbție a acetilenei în apă; 4 — coloane de desorbție în trepte; 2 bar, 1 bar, 0,2 bar; 0,05 bar; 5 — pompe de vid; 6 — prerăcitor de acetilenă; 7 — răcitor cu amoniac; 8 — răcitor cu etenă.

tricâ și uniformizarea temperaturii de reacție în reactorul de e. s-au făcut încercări de a piroliza hidrocarburile parafinice în plasmă de hidrogen. Plasma de hidrogen se obține tot într-un reactor de curent continuu sau alternativ, cu o sarcină de pînă la 10 000 kW. Plasma de hidrogen are o entalpie de 3—4 kWh/m³ și se introduce într-un reactor de piroliză, împreună cu hidrocarburile, unde, în timp de $1-4\cdot10^{-3}$ s și la temperaturi cuprinse între 1700 și 1000°C, are loc reacția de piroliză. Călirea se face cu un ulei termostabil. Procedeul nu s-a aplicat industrial la fabricarea acetilenei.

Bibl.: Winnacker-Weingaertner, *Tehnologie chimică organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1958; Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei, GB Pat. 895386/1959; *Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie*, vol. 7, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974; Cârloganu, C., *Introducere în ingineria reactoarelor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1980.

ELECTROCROMATOGRAFIE, metodă de separare și analiză bazată pe cuplarea electroforezei cu cromatografia, de obicei pe hîrtie sau în strat subțire. Cele două procese de separare au loc pe direcții perpendiculare una pe alta, succesiv sau simultan. Cînd cele două procese au loc succesiv, separarea se face în două etape distincte și anume:
a) o separare prin electroforeză, într-un mediu tampon, cu pH bine determinat, cînd componentele amestecului de analizat sînt separate pe grupe de compuși;
b) o separare prin cromatografie, realizată cu un amestec de solvenți adecvat, cînd grupele de compuși sînt separate în constituenți.

Procedeul de bază prezintă mai multe variante, care fără să complice prea mult separarea permite efectuarea unor studii foarte complexe. Pentru obținerea de rezultate foarte bune trebuie îndeplinite două condiții principale: 1) mediul tampon pentru electroliză trebuie să fie volatil pentru a putea fi ulterior îndepărtat cu scopul de a nu perturba separarea cromatografică; 2) faza mobilă utilizată în etapa de separare cromatografică să fie foarte eficientă, printr-o capacitate de separare cît mai mare. E este utilizată pentru separarea unor amestecuri complexe de aminoacizi, peptide și nucleotide și pentru diferențierea proteinelor și polinucleotidelor foarte asemănătoare. Rezultatul separării astfel obținute a fost denumit *fingerprint* (amprentă), fiind caracteristică unui amestec dat. Tehnica fingerprint permite analizarea de separări spectaculoase ale unor amestecuri complexe. În fig. 1 sînt prezentate rezultatele separării prin tehnica fingerprint a peptidelor rezultate din hidroliza hemoglobinei umane. Separarea prin electroforeză pe hîrtie la înaltă tensiune s-a făcut la pH = 6,4, iar apoi a urmat separarea prin cromatografie ascendentă, la 90° față de prima direcție, utilizînd drept fază mobilă un amestec de *n*-butanol-acid acetic-apă (3:1:1 în volume). Relevarea peptidelor s-a făcut cu isatină. Dacă separarea prin electroforeză și prin cromatografie au loc simultan, se poate realiza un proces continuu

de separare. În fig. 2 se prezintă schema unei instalaţii de separare continuă bazată pe cuplarea cromatografiei descendente pe hîrtie şi electroforeză. Proba care conţine amestecul de analizat este introdusă într-un punct situat în partea superioară a suportului cromatografic în mod continuu.

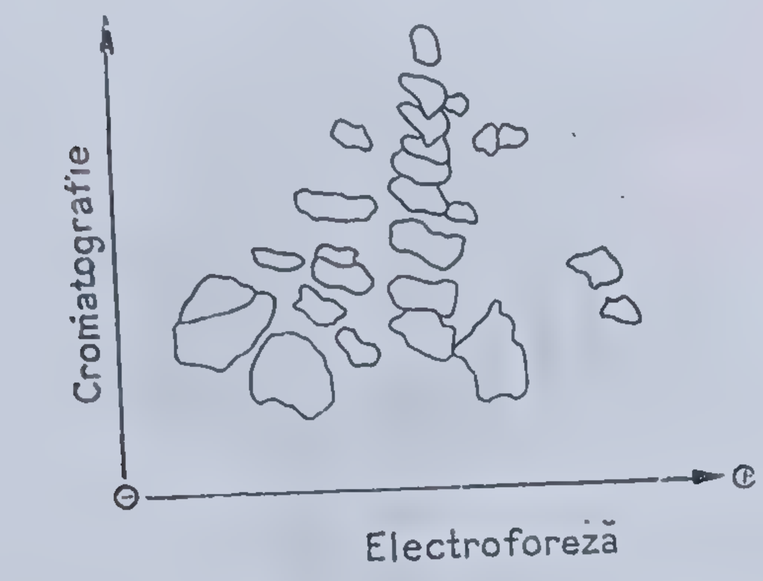


Fig. 1. Separarea prin tehnica *fingerprint* a peptidelor rezultate la hidroliza hemoglobinei.

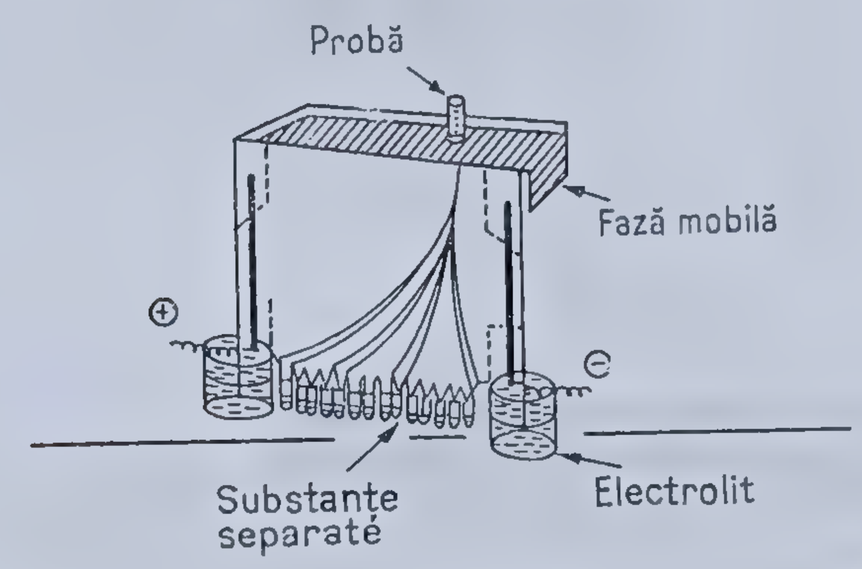


Fig. 2. Schema unei instalaţii de separare continuă prin cuplarea cromatografiei descendente pe hîrtie şi electroforeză.

Faza mobilă va antrena în jos componentele amestecului, în timp ce cîmpul electric va determina o deplasare laterală a acestora. Ca rezultat, direcţia de deplasare a unui compus va avea un anumit unghi faţă de verticală. De asemenea, cîmpul electric aplicat nu este omogen, componentele separate vor parcurge traiectorii curbe şi diferite între ele, aceste componente regăsindu-se în final în spoturi bine delimitate la partea inferioară a plăcii sau hîrtiei cromatografice. Lichidul care antrenează componentele amestecului poate acţiona ca o fază mobilă într-un proces de separare cromatografică pe hîrtie sau strat subţire sau poate fi o soluţie tampon care să nu aibă un astfel de efect. În acest ultim caz, separarea cromatografică nu are loc. În ambele cazuri se pot realiza însă procese de separare continue, şi anume, e. (cu curgere) continuă sau electroforeză (cu curgere) continuă. E. este aplicată şi în scopuri preparative, permiţînd obţinerea de compuşi foarte puri (v. şi *Cromatografie*).

Bibl.: Deyl, Z. ed., *Electrophoresis. A Survey of Techniques and Applications. Part A. Technique*, Elsevier Scientific Company, Amsterdam, 1979; Liteanu, C., Gocan, S. şi Bold, A., *Separatologie analitică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981; Jercan, E., *Metode de separare în chimia analitică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.

ELECTROD, interfaţă conductor electronic/conductor ionic (simbolic M/S) care se manifestă prin proprietăţi generate de interacţiuni caracteristice, soldate cu modificări locale specifice. Aceste interacţiuni cauzează transformări calitative la suprafaţa conductorului electronic şi în stratul de conductor ionic adiacent (variaţii de concentraţie faţă de volumul fazelor, a unor specii electric neutre sau încărcate, *apariţia stratului dublu electric* etc.). Separarea de sarcini la interfaţă (proces spontan sau indus prin polarizare de la o sursă externă) stă la baza apariţiei unui cîmp electric, derivat, la rîndul său, dintr-o cădere de potenţial, numită *potenţial de* **e.** (v. *Potenţial de electrod*). Acesta constituie o mărime esenţială în caracterizarea interfeţei M/S, iar funcţia **e.** constă în *transferul de electroni către sau dinspre reactantul* aflat în faza S (reducere catodică, v. *Catod*) sau reciproc (oxidare anodică, v. *Anod*). Şi într-un caz, şi în celălalt, între nivelul Fermi al electronilor din conductorul electronic şi orbitalii reactantului implicaţi în transferul de sarcină trebuie să se manifeste compatibilităţi energetice. În regim dinamic, aceste compatibilităţi se realizează prin cheltuială de energie din rezerva proprie a interfeţei (e. din pilele galvanice) sau prin modificarea „din buton" a potenţialului (e. din reactorul electrochimic/celulă de electroliză, legaţi la o sursă exterioară de curent). În ambele cazuri, cheltuiala de energie se reflectă, cantitativ, prin abaterea de la valoarea de echilibru a potenţialului de **e.** numită suprapotenţial (v. *Suprapotenţial*) sau, pentru celulă, supratensiune (v. *Supratensiune*). Potenţialul de **e.** este esenţial pentru înţelegerea cineticii de electrod, a termodinamicii electrochimice şi a fenomenului de electrosorbţie (v. *Electrosorbţie*). Natura fazei electronic conductoare sau sistemele redox prezente în faza ionic conductoare exercită influenţe asupra vitezei reacţiei de **e.** (efect electrocatalitic direct sau mediat, v. *Electrocataliză*). De aceea, alegerea fazei M şi/sau adăugarea deliberată a unor sisteme redox în faza S trebuie să se bazeze pe cercetări prealabile, fundamentale, pentru fiecare caz în parte.

1. *CRITERII DE CLASIFICARE A* **E.**

Pentru sistematizarea **e.** se pot adopta mai multe criterii. În cele ce urmează se vor expune cîteva din acestea.

1.1. Materialul din care se confecţionează **e.** poate fi metalic sau nemetalic. Opţiunile exprimate în cazuri concrete sînt decise de funcţia anodică sau catodică a **e.**, de natura chimică a fazei ionic conductoare, de *p*H, temperatură, de reactanţii prezenţi în această fază, de potenţialul de lucru etc. Apoi, nu este indiferentă destinaţia **e.**: pilă galvanică, reactor electrochimic/celulă de electroliză sau **e.** cu utilizare individuală (**e.** de referinţă, **e.** indicator ş.a.). De exemplu, anodul unei pile galvanice trebuie să fie cît mai reactiv (bazic), pentru ca reacţia de oxidare, potenţial activă (RPA) $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ să se desfăşoare cît mai rapid şi, în consecinţă, să aibă un potenţial de **e.** cît mai negativ. (Trebuie să se menţioneze că anodul pilei galvanice se polarizează negativ, din cauza electronilor eliberaţi în RPA.) De aceea, în pile galvanice, se justifică preferinţa pentru anozi ca Li, Zn etc. ş.a. metale. Dimpotrivă, anodul unui reactor electrochimic trebuie să reziste la polarizarea pozitivă, impusă din exterior şi cerută de reacţia de **e.** şi la contactul cu fondul electrolitic (v. *Fond electrolitic*), ce conţine reactantul, deseori avînd *p*H < 7 şi fiind, deci, puternic coroziv; condiţii severe de coroziune apar în cazul operării la temperaturi superioare celei ordinare. De aceea, anodul reactorului electrochimic/celulei de electroliză se confecţionează din platină (mai rar, fiind scumpă), titan acoperit cu TiO_2, PbO_2, Fe_3O_4, MnO_2, alte materiale nemetalice (grafit) etc. Alegerea materialului catodic din reactorul electrochimic este mai puţin restrictivă, deoarece polarizarea negativă plasează metalul în zona de imunitate (v. *Diagramă Pourbaix*; v. *Coroziune*). Aici se cere, deseori, satisfăcut un suprapotenţial mare pentru descărcarea ionilor hidrogen, ceea ce face ca opţiunile să se îndrepte spre Hg, amalgame, Pb, Zn, Cd etc. Alegerea catozilor (a depolarizan-

ţilor catodici) din pilele galvanice are la bază criterii cu totul diferite de cele de la reactorul electrochimic. Condiţia principală este reacţia rapidă cu electronii liberaţi în procesul anodic. Rareori, depolarizantul catodic este un metal, foarte frecvent un compus nemetalic solid (oxidic: MnO_2, Ni_2O_3, CuO etc.; salin: sulfuri, halogenuri, oxisăruri: Ag_2CrO_4, $AgIO_3$ etc.) şi, mai rar, compus nemetalic gazos cum este SO_2, dizolvat în acetonitril, sau lichid, $SOCl_2$ şi SO_2Cl_2. La aceştia din urmă, funcţia de depolarizare catodică se cumulează şi cu cea de solvent al electrolitului; preluarea potenţialului la acest gen de depolarizanţi (lipsiţi de conducţie electronică sau ionică) se realizează de obicei cu grafit. La depolarizanţii catodici solizi, lipsiţi de conducţie electronică, aceasta se conferă prin amestecare intimă cu grafit sau negru de fum (v. *Pile galvanice*).

1.2. **După alcătuirea şi natura ionului** în raport cu care este reversibilă funcţionarea e. se disting e. de specia întîi şi de specii superioare. Exemplu de e. de specia întîi îl constituie un metal aflat în contact cu ionii proprii: Cu/Cu^{2+}; Zn/Zn^{2+}. Ionii provin de la disocierea unei sări solubile a metalului: $Cu/CuSO_4$; $Zn/ZnSO_4$. Potenţialul de e. se exprimă cu ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/O} = \varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/O} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cu^{2+}},$$

unde $\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/O}$ este potenţialul normal standard, iar $a_{Cu^{2+}}$ — activitatea ionilor Cu^{2+}, potenţial activi (v. *Potenţial de electrod*). E. de ordinul al doilea sau superior au următoarea alcătuire: ordinul al 2-lea: metal/sare greu solubilă a metalului/sare uşor solubilă avînd anion comun cu sarea greu solubilă/soluţie de sare uşor solubilă, aflată în concentraţie determinată. Ca exemplu, e. de calomel saturat $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$/soluţie saturată de KCl; evident, soluţia de KCl este saturată şi în Hg_2Cl_2. Potenţialul de e. se exprimă prin ecuaţia $\varepsilon_{cal} = \varepsilon^{\circ}_{cal} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}$ — şi se observă că e. este reversibil în raport cu anionul Cl^-. La e. de specia a treia sînt prezente două substanţe greu solubile alături de electrolitul uşor solubil, cum ar fi de exemplu: $Zn/ZnC_2O_4/CaC_2O_4$/soluţie de $CaCl_2$. E. este reversibil în raport cu ionii Ca^{2+}, deoarece ZnC_2O_4 este mai greu solubil decît CaC_2O_4. Pe această cale se realizează e. reversibili în raport cu ionii (Ca^{2+}) ce provin de la metale (Ca) nestabile în raport cu apa, imposibil de realizat în varianta (Ca/Ca^{2+}), specia întîi. E. de specia întîi sînt prezenţi în pile galvanice; cei de specia a doua în pile galvanice ($Ni/NiOOH/OH^-$), în e. de referinţă (e. de calomel saturat, ECS); e. de specie superioară pot servi ca indicatori de concentraţie ai ionilor în raport cu care sînt reversibili.

1.3. **E. confecţionaţi din plăci metalice** sînt *bidimensionali* deoarece reacţia de e. are loc doar pe suprafaţa lor. Funcţionarea e. se poate extinde şi în cea de-a 3-a dimensiune (e. *tridimensionali*), atunci cînd se realizează în structura poroasă, în pat fix sau în pat fluidizat (v.3.1 şi 3.2). Exploatarea celei de-a 3-a dimensiuni permite obţinerea unor performanţe net superioare, în comparaţie cu cele de la sistemele cu e. bidimensionali.

1.4. **În reactorul electrochimic,** e. pot funcţiona în regim de repaus sau în mişcare: curgere, vibraţie, rotire şi deplasare continuă. Şi într-un caz, şi în celălalt, se realizează condiţii hidrodinamice favorabile degajării suprafeţei electrodice de produşii de reacţie (depolarizare). Se obţin valori superioare de curenţi limită (v. *Polarografie*; *Suprapotenţial*), prin îmbunătăţirea fluxului de specie reactantă la interfaţă (v. *Reactor electrochimic*).

1.5. **În funcţie de conexiunea** e. într-o celulă electrochimică, se pot distinge e. monopolari şi e. bipolari (fig. 1). În conexiunea monopolară (fig. 1.a) fiecare e. posedă o polaritate, semnul alternînd de la un e. la celălalt. Cînd elementele celulei sînt legate în paralel, ele se găsesc la aceeaşi tensiune, iar intensitatea de curent totală este suma intensităţilor din celulele individuale. În fig. 1.b este schiţată conexiunea bipolară, unde legătura la sursa de curent se face doar la e. extremi (terminali), continuitatea electrică fiind asigurată prin intermediul ambelor condiţii: electronică şi ionică (electrolitică). Cu excepţia e. terminali, care funcţionează monopolar, cei intermediari sînt bipolari: pe o faţă anod, pe cea opusă catod. Feţele opuse şi electrolitul cuprins între ele reprezintă elementul celulei. Deoarece elementele se găsesc înseriate, intensitatea de curent care traversează modulul (celula) este aceeaşi, dar tensiunea este suma căderilor de tensiune pe element. Ambele moduri de conexiune, deci ambele tipuri de e. se întîlnesc în celulele electrochimice (reactor, pilă galvanică). Dar, deoarece necesită mai puţini conductori de legătură, varianta bipolară este preferată; de asemenea, pierderile de putere în circuitul exterior sînt mai mici decît la conexiunea monopolară. Pe de altă parte, nu este simplă realizarea unor e. compacţi şi durabili din materiale diferite (pentru bipolaritate), chiar dacă acest lucru este prezent în unele reactoare electrochimice (v. *Reactor electrochimic*; *Reactor cu fante capilare*). De aceea, e. bipolar este binevenit în acele sisteme în care reacţia catodică şi cea anodică se desfăşoară pe acelaşi material electrodic; acest lucru se întîlneşte într-o serie de procese electrochimice.

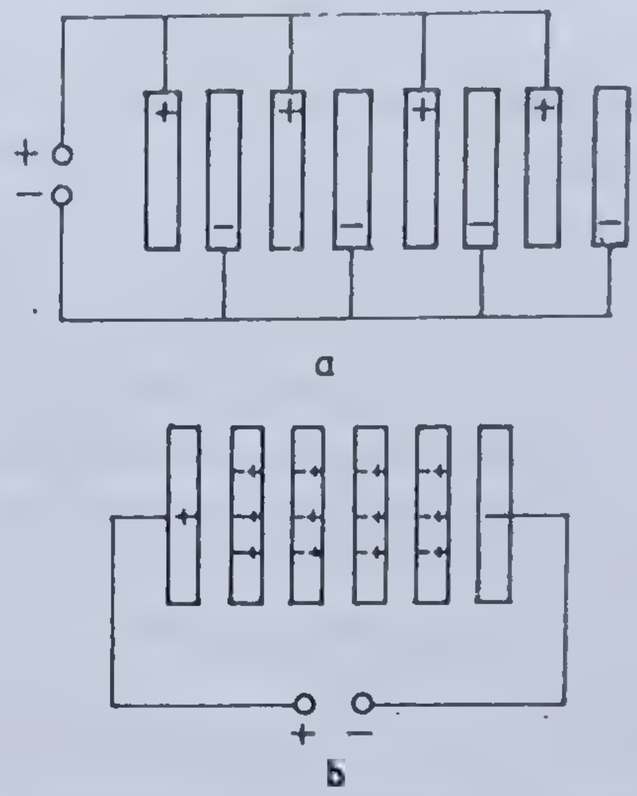


Fig. 1. Conexiunea electrozilor: monopolară (a) şi bipolară (b).

2. *TIPURI REPREZENTATIVE DE* E.

2.1. **E. poroşi.** Deşi cunoscuţi de mai multă vreme, eforturile de cercetare consacrate în anii '60 pilelor de combustie au stimulat cunoaşterea pe baze moderne a e. poroşi şi a macrocineticii proceselor electrochimice în aceştia. Ca puncte de plecare, se pot aminti teoria electrocatalizei (v. *Electrocataliză*) în corpul poros şi aspectele hidrodinamice conexe transportului de masă în acesta. Se cereau explicate sistemele trifazice (e. gaz difuzivi) şi distribuţia de potenţial în ele. Eficienţa e. poroşi şi regimul de lucru al acestora depind de distribuţia reactanţilor lichizi sau gazoşi, distribuţia potenţialului/curentului, vitezele proceselor de transport şi cinetica locală a procesului electrochimic. E. poroşi se bucură de o largă utilizare (pile galvanice primare, secundare şi pile de combustie, celule de electroliză, reactoare electrochimice), graţie suprafeţei specifice (interioare) incomparabil mai mari decît a e. lucioşi (e. placă). Înlocuirea e. lucios cu un e. poros avînd grosimea d şi o suprafaţă specifică internă s_0 conduce la o densitate de curent i (exprimată pentru unitatea de suprafaţă aparentă (geometrică)):

$$i = i_0 s_0 d, \qquad (1)$$

unde i_0 este densitatea de curent locală; relația este valabilă pentru condiții în care nu se manifestă dificultăți de transport sau ohmice. Dar, pe măsură ce grosimea d crește, sistemul devine mai greu accesibil, transportul mai dificil și componenta ohmică mai mare. Totuși, o structură poroasă, cu o bine dezvoltată structură internă, având grosimea judicios dimensionată, oferă condiții de activitate electrochimică apreciate și deci preferate, în tehnologia electrochimică. Din cauza structurii poroase, elucidarea mecanismelor de reacție (generarea curentului — pile galvanice sau generarea de substanțe — reactor electrochimic) devine o sarcină extrem de dificilă. Discriminarea controlului cinetic (datorat activării, difuziei transportului sau rezistenței ohmice) este imposibilă. Pentru calcularea curentului total din e. poros se cer modelate procesele care se desfășoară în corpul poros, ceea ce se efectuează prin echivalarea acestuia cu un mediu omogen, izotrop, caracterizat prin anumiți coeficienți de eficiență. Acești coeficienți exprimă structura și proprietățile de transport și pe cele cinetice ale sistemului. E. poroși pot fi neconsumabili (de exemplu cărbune activ, dopat cu electrocatalizor, pentru reducerea oxigenului) sau consumabili (de exemplu e. poroși din acumulatorul acid). Cei neconsumabili funcționează un timp indefinit (limitarea este impusă de otrăvirea electrocatalizorului), pe cînd ceilalți au o viață limitată de cantitatea de material poros din componență (acumulator descărcat). E. poroși pot fi bifazici (total imerși în soluția de electrolit ce conține reactantul) sau trifazici (gaz difuzivi). În aceștia din urmă este posibil echilibrul gaz-lichid-solid, cu avantaje nete asupra densității de curent. Echilibrul trifazic se poate realiza prin dirijarea caracterului hidrofil/hidrofob al porilor. Adaosul de teflon în masa poroasă conferă caracter hidrofob porilor, eliminînd astfel necesitatea de-a exercita suprapresiune în gaz față de electrolit (e. gaz-difuzivi liofili). Mediul poros constă dintr-un schelet solid, a cărui structură este complicată, din cauza unui sistem de canale fine, avînd forme arbitrare, prin care pot străbate fluidele (gaze și lichide). Canalele se numesc pori, care pot fi interconectați (comunică între ei) sau izolați (închiși). Cei care comunică între ei realizează volumul efectiv al porilor. Principalele caracteristici ale mediilor poroase sînt porozitatea P, suprafața specifică internă s_0 (v. *Porozitate*; *Suprafață specifică*) și tortuozitate (v. *Tortuozitate*). Modelul idealizat al corpului poros este cel de sfere compacizate, hexagonal sau cubic (fig. 2). Modelul real este schițat în fig. 3. Împachetarea hexagonală are o porozitate minimă (0,259 = 25,9 %), pe cînd cea cubică una de 0,476 (sau 47,6 %), ambele independente de raza sferei:

$$P = 1 - \pi/[6(1 - \cos\psi)\,(1 + 2\cos\psi)^{\frac{1}{2}}] \qquad (2)$$

Modelul permite și evaluarea suprafeței specifice interioare; pentru împachetarea cubică $s_0 = \pi/2r$, unde r este raza sferei. Raza medie a porilor depinde de mărimea granulelor utilizate pentru elaborarea e. poros, prin presare și sinterizare. Uneori, e. poros este modelat prin presarea unui amestec din particule diferite: unele vor forma rețeaua (scheletul) corpului poros, iar celelalte vor genera porii (porogen, de obicei NH_4HCO_3) după îndepărtarea acestuia din urmă, prin dizolvare în apă. Echilibrul capilar joacă un rol esențial în menținerea activității electrochimice a e. poroși gaz-difuzivi. Atunci cînd e. poros conține două faze (două lichide nemiscibile sau un gaz și un lichid), echilibrul dintre ele se poate menține numai printr-o suprapresiune din exterior pentru compensarea presiunii capilare. Pentru a explica dependența presiunii capilare de distribuția spațială a fazelor în mediul poros, s-a recurs la modele ale porilor: în serie, ramificați și în rețea. Problema meniscului într-un por se rezolvă asimilînd porul cu o capilară avînd rază variabilă. Fie un lichid care nu udă pereții porilor (de exemplu Hg) și care pătrunde în mediul poros, din care s-a evacuat gazul. Dacă presiunea mercurului este p, meniscul format în por va avea raza r:

$$r = 2\sigma|\cos\theta|/p, \qquad (3)$$

unde σ este tensiunea interfacială, iar θ — unghiul de racord (de contact); valoarea cosinus se consideră modulară deoarece la lichidele care nu udă pereții porilor, $90° < \theta < 180°$. Porul care satisface relația (3) se numește critic; porul având raze mai mici trebuie să fie gol și se numește subcritic. Prezența porilor subcritici de-a lungul unui canal poate bloca umplerea porilor supercritici (fig. 4a), cauzînd „moartea" porului (model în serie). Un model mai evoluat este cel ramificat (fig. 4b). Ramificarea facilitează penetrarea lichidului în corpul poros, în capilare din ce în ce mai fine, atunci cînd presiunea p a lichidului crește. Formarea de bucle (fig. 4c) constituie o piedică în procesul de penetrare.

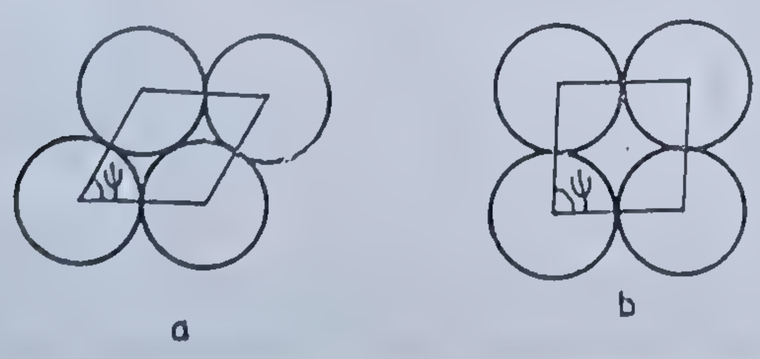


Fig. 2. Corp poros: model de sfere împachetate: hexagonal (a) și cubic (b).

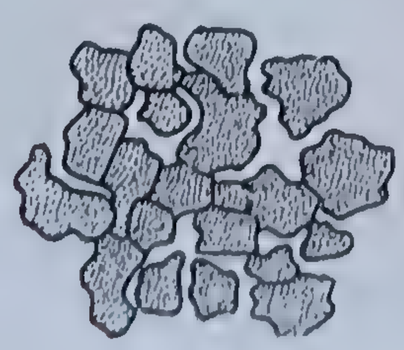


Fig. 3. Distribuția particulelor, ca mărime și ca formă, în corpul poros real.

Fig. 4. Fenomene prezente la umplerea cu mercur a unui mediu poros: „moartea" porului: nu toți porii supercritic se pot umple cu mercur, la o presiune dată, din cauza unui por subcritic (a); ramificarea porilor (b); apariția de bucle (c).

Fig. 4 a, b şi c nu se referă la dinamica umplerii porilor ci la configuraţia de echilibru a limitei trifazice solid/lichid/gaz (atunci cînd saturarea corpului poros s-a desăvîrşit). Calculul echilibrelor capilare s-a efectuat pentru modelele serial, ramificat şi cel de reţea (pătrată). Sub aspect fundamental, echilibrul capilar este conex cu problema percolării. Măsurători experimentale s-au efectuat pentru a ilustra dependenţa gradului de umplere cu gaz a corpului poros, în funcţie de presiunea gazului (fig. 5) şi de grosimea corpului poros

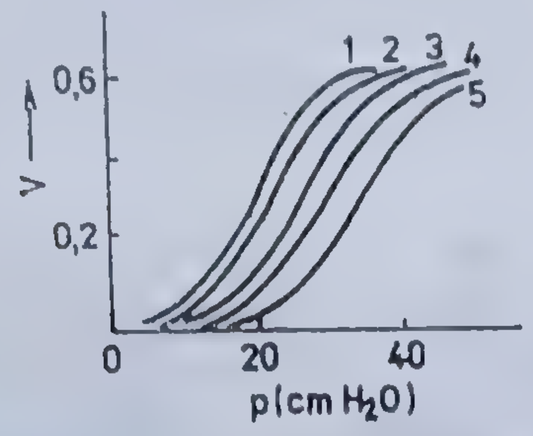


Fig. 5. Dependenţa gradului de umplere a corpului poros de presiunea gazului; grosimile probelor: 1 : 1,55; 2 : 2,55; 3 : 4,3; 4 : 5,65; 5 : 8,25 mm.

(fig. 6). Din fig. 5 rezultă că, la o presiune dată, probele mai subţiri prezintă o umplere mai mare, ceea ce demonstrează că în preajma suprafeţei cantitatea de gaz este în proporţie mai mare decît în adîncime. Fig. 6 arată neuniformitatea umplerii cu gaz a corpului poros; astfel, la presiunile de 20 şi 30 cm H_2O prezenţa unor platouri sugerează o constanţă a cantităţii de gaz, încă de la grosimi mici. La presiuni mari (40—60 cm H_2O) gradul de umplere creşte constant cu grosimea. Măsurători experimentale şi calcule bazate pe modelele de pori menţionate permit exprimarea distribuţiei razelor pe care le au porii. Se constată că porozimetria cu mercur prezintă rezultate distorsionate: subestimează numărul de pori largi şi supraestimează numărul porilor fini. Performanţele electrochimice ale e. poroşi depind în măsură esenţială de proprietăţile de transport (curgere, difuzie, transfer de căldură, conducţie electrică) ale acestora. Cu cît limitările impuse de transport sînt mai puţin prezente, cu atît cinetica procesului cu e. poros este mai avantajoasă în comparaţie cu e. lucios. Deşi rolul diverşilor factori care intervin cantitativ în transport se menţionează separat, în realitate efectele lor se manifestă simultan şi sînt legate între ele. O serie de formule empirice se pot utiliza pentru exprimarea difuziei gazului în

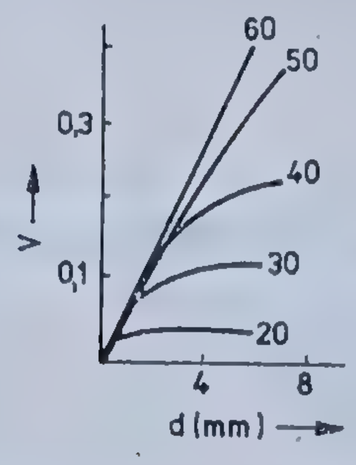


Fig. 6. Dependenţa gradului de umplere cu gaz a corpului poros de grosimea porilor; pe curbe figurează presiunile (cm H_2O).

mediul poros. De exemplu, în corpul poros, parţial umplut cu lichid, se calculează un coeficient de difuzie efectiv D_{ef}, cu ajutorul egalităţii:

$$D_{ef} = D\,P^{3,5}(1 - P_l/P)^{3,5}, \qquad (4)$$

unde D este coeficientul difuziei, P — porozitatea şi P_l — porozitatea lichidă (raportul dintre volumul de lichid din pori şi volumul total al mediului poros). Pentru caracterizarea cît mai fidelă a transportului în corpul poros, se cer cunoscute regimul de curgere (Reynolds), permeabilitatea, coeficientul de dispersie (sau coeficientul de difuzie convectivă), mecanismul de schimb dintre zonele stagnante şi zonele de amestecare perfectă din corpul poros ş.a. Natura difuziei gazoase în e. poros (lichidul este absent) este puternic influenţată de raportul în care se găsesc liberul parcurs mediu $\bar{l}$ şi raza medie r a porilor. Exprimînd $\bar{l}$ în cm şi presiunea p a gazului în atm, obţinem:

$$\bar{l} = 10^{-5}/p; \qquad (5)$$

se vede că la 1 atm $\bar{l} = 10^{-5}$ cm. Dacă $\bar{l} \ll r$, gazul poate fi considerat ca un mediu viscos continuu, iar dacă $\bar{l} \gg r$ avem de-a face cu curgere moleculară Knudsen. Deoarece în corpul poros diametrele porilor sînt mici, gazul Knudsen poate exista şi la presiunea atmosferică. Criteriul utilizat este dat de numărul Knudsen (Kn), definit prin raportul $\bar{l}/r = Kn$. Cînd $Kn \geqslant 10$ avem curgere Knudsen; cînd $10^{-1} \leqslant Kn \leqslant 10$ comportarea este tranziţională; la $Kn \leqslant 10^{-1}$, gazul se comportă ca un mediu continuu. De exemplu, la $P = 1$ atm, în e. poros avînd raza medie a porilor $r \leqslant 10^{-6}$ cm, curgerea este Knudsen, dar la $r \geqslant 10^{-4}$ cm, curgerea devine viscoasă. Cînd în pori există un amestec de gaze, se poate vorbi de difuzia unuia sau a altuia din componenţi şi dacă $\bar{l} \ll r$ şi concentraţia unuia din gaze este mică, fluxul J al acestuia este direct proporţional cu gradientul de concentraţie:

$$J = -D\ \mathrm{grad}\ c, \qquad (7)$$

unde D este coeficientul de difuzie. Cînd există numai un singur gaz, avem de-a face cu o curgere. Densitatea de curent limită i_l' se poate calcula cu relaţia:

$$i_l' = f\,z\,\mathcal{F}\,D_{1,2}\,c_{1,0}/d, \qquad (8)$$

unde

$$f = (c/c_{1,0})\ \ln(c/c_{2,0}) \qquad (9)$$

iar z este numărul de electroni schimbaţi în reacţia de electrod, $D_{1,2}$ — coeficientul de difuzie binar, d — distanţa de la intrarea gazului pînă la locul de reacţie, c — concentraţia totală de gaz, iar $c_{1,0}$ şi $c_{2,0}$ — concentraţiile celor 2 componenţi ai amestecului de gaze, la intrare. Dacă $f = 1$, avem de-a face cu o difuzie de tip Fick. Expresia (8) se referă la unitatea de secţiune a porului. Valoarea densităţii de curent pe unitatea de suprafaţă geometrică a e. se obţine prin înmulţirea membrului drept al relaţiei (8) cu porozitatea (porii se asimilează cu un mănunchi paralel de cilindri, avînd lungimea d):

$$i_l = i_l' P. \qquad (10)$$

Dînd următoarele valori parametrilor: $z = 4$; $D_{1,2} = 10^{-1}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$; $d = 0{,}1$ cm; $P = 0{,}5$; $c_{1,0}/c = 0{,}5$ şi presiunea de 1 atm, $f = 1{,}38$, se obţine $i = 6A/cm^2$. Dacă se ţine seama de faptul că în capilare circulare (cilindrice) curgerea e guvernată de legea Hagen-Poiseuille (raze destul de mari)

și că în capilarele fine este valabilă curgerea Knudsen, se poate calcula o densitate de curent limită, i_l'', pe baze mai apropiate de realitate:

$$i_l'' = [(z\mathcal{F}Pp)/d]\left[r^2 p/16\,\eta\,RT + A\frac{4}{3}\,r(2/\pi\,RTM)^{\frac{1}{2}}\right], \qquad (11)$$

unde p este presiunea gazului la intrare, η — viscozitatea dinamică ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$), R — constanta generală a gazelor, T — temperatura absolută, M — masa moleculară a gazului și A — constanta lui Adzumi ($A = 0{,}9$ pentru gazul monocomponent și 0,66 pentru un amestec de gaze). Dînd valori numerice ca mai sus și considerînd oxigenul gaz reactant, avem (pe lîngă valorile anterioare), $r = 10^{-4}$ cm, $\eta = 10^{-4}$ poise, $M = 32$ și se găsește $i_l'' = 700$ A/cm². Valoarea este cu două ordine de mărime mai mare decît cea calculată cu egalitatea 8 și depășește cu mult densitatea de curent uzuală a e. gaz difuzivi, ceea ce demonstrează că generarea curentului este limitată de alte etape decît de transportul difuziv al gazului în e. În ceea ce privește conductivitatea electrică în e. poroși, la sistemele bifazice (corp poros+lichid în pori) calculele teoretice nu conduc la confirmări experimentale și, în consecință, se recurge la expresii empirice, cum ar fi, de exemplu:

$$\lambda_{ef} = \lambda P^m, \qquad (12)$$

unde λ este conductivitatea soluției de electrolit, P — porozitatea, m — un factor numeric situat între 1,3 și 3,0 pentru diversele corpuri poroase, iar λ_{ef} — conductivitatea efectivă. Pentru sistemul trifazic, calculul conductivităților efective se reduce, pînă la anumite limite, la problema percolării (metoda Monte Carlo). Activitatea electrochimică a e. poroși reprezintă un parametru esențial pentru performanțele lor și încorporează toți factorii structurali și de transport specifici corpului poros. La e. bifazici rezolvarea generării curentului cuprinde mai multe etape: transportul reactantului spre e. poros (1); transportul reactantului prin e. poros pînă la electrocatalizor (2); fixarea adsorbtivă (electrosorbtivă) (3); reacția electrochimică de transfer de sarcină (4) și generarea curentului electric (5). De reținut faptul că etapa a 4-a are loc atît în interiorul cît și pe fața exterioară a e. poros. Atunci cînd materialul electrodic este foarte activ și curentul de schimb depășește curentul limită impus de difuzia externă, la potențialele destul de mari, concentrația reactantului pe fața externă a e. tinde să se anuleze; reactantul nu mai pătrunde în e. și curentul se generează preponderent pe fața externă. În aceste condiții, e. poros este nepractic, deoarece sporul de curent adus de suprafața internă a structurii poroase este neglijabil. Uneori, utilitatea corpului poros se justifică prin consumul total al reactantului pentru a menține caracteristicile liniare ale sistemului (convertizor). Eficiența e. poros este indiscutabilă atunci cînd condițiile cinetice mențin concentrația reactantului de la suprafața e. la valori apropiate de concentrația de volum. În aceste condiții, curentul generat poate fi considerabil mărit prin creșterea suprafeței interne a e. poros. Din cauza diverselor rezistențe întîmpinate de reacția chimică (ohmică, de activare, de concentrație) distribuția de curent și implicit cea de potențial nu sînt regulate. Aceasta nu permite pătrunderea reacției electrochimice, în unele canale, decît pînă la anumite adîncimi. Rezolvarea problemei distribuției de curent necesită considerarea unor cazuri particulare, cum sînt condițiile de activare ohmică, condițiile de difuzie, modelele capilare, condițiile convective ș.a., cînd performanțele e. pot fi descrise complet. La e. trifazici se disting două tipuri: e. hidrofili și e. hidrofobi. La aceștia e, generarea curentului poate urma diverse mecanisme: dizolvarea gazului în filmul de electrolit, difuzia prin acesta, adsorbția în zona gazoasă a porului, difuzia spre zona lichidă a porului, unde are loc transferul de sarcină (1); generarea curentului poate avea loc și sub filmul de electrolit, dar din cauza rezistenței ohmice mari, doar zona ce este limitrofă meniscului poate fi luată în considerare (2); difuzia gazului prin meniscul de lichid, reacția în zona lichidă a porului (3). Faptul că unul sau altul din mecanisme se validează, depinde de valorile relative ale parametrilor care caracterizează procesul: razele porilor, grosimea filmului de lichid, dimensiunea meniscului, densitatea de curent de schimb, suprapotențialul, concentrația electrolitului și temperatura. Caracteristicile e. trifazic se calculează pentru diverse modele specifice, iar alegerea acestora depinde de mecanismul dominant, de generare a curentului, care la rîndul său depinde de factorii menționați mai sus. În fig. 7 sînt schițate două modele elaborate pentru e. trifazic hidrofil: modelul capilarelor care se intersectează și modelul biporos. Relațiile deduse teoretic sînt confirmate mulțumitor de datele experimentale. În fig. 8

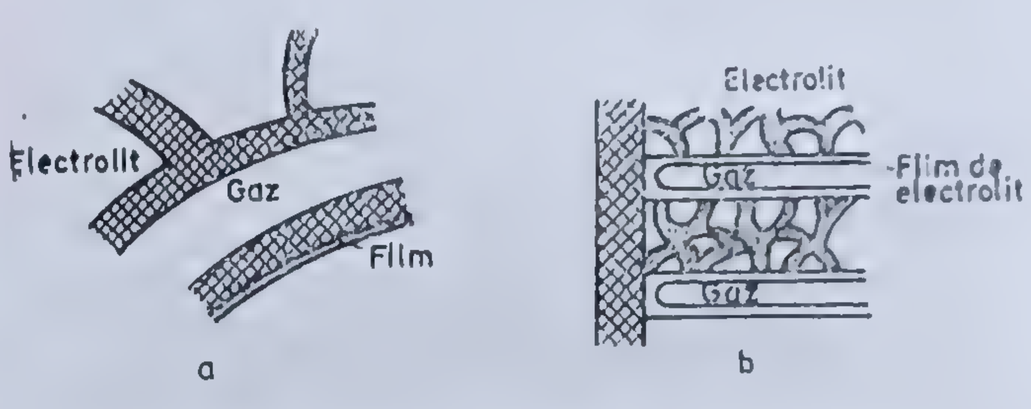


Fig. 7. Modelul porilor care se intersectează (*a*) și modelul biporos (*b*).

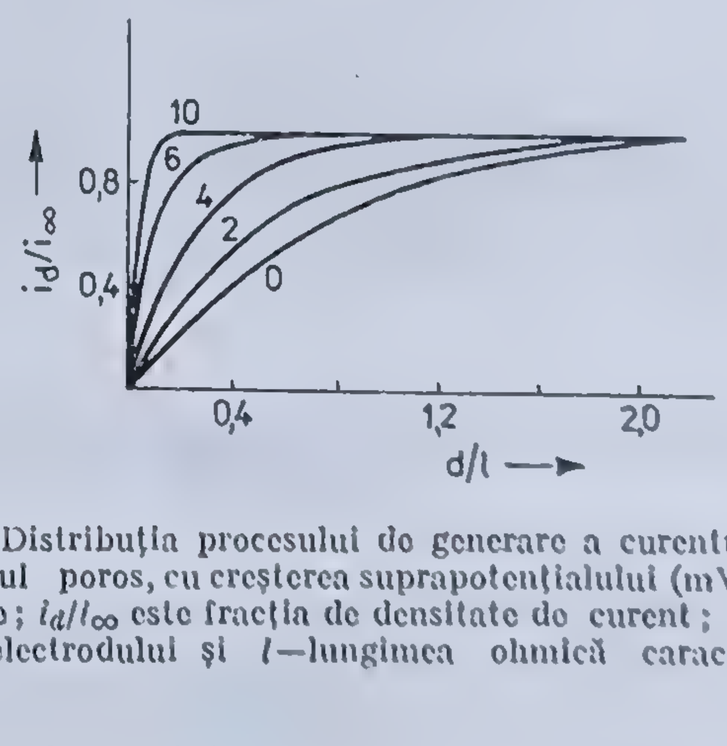


Fig. 8. Distribuția procesului de generare a curentului prin electrodul poros, cu creșterea suprapotențialului (mV) înscris pe curbe; i_d/i_∞ este fracția de densitate de curent; d — grosimea electrodului și l — lungimea ohmică caracteristică.

sînt reproduse curbele de distribuție a procesului de generare a curentului, calculate pe baza modelului biporos; cu cît suprapotențialul la intrare în por este mai mare (v. cifrele de pe curbe), cu atît zona de generare a curentului se micșorează. Grosimea zonei de generare a curentului se definește ca distanța de la suprafața e. de-a lungul căreia se colectează 90% din curentul corespunzător e. avînd grosimea infinită; l este lungimea ohmică caracteristică (dependentă de proprietățile conductoare ale e.), iar d — grosimea e. Cînd $d \ll l$, e. o subțire și suprafața sa internă se consideră egal accesibilă procesului electrochimic; cînd $d \gg l$, $i_d \to i_\infty$ și e. este gros. Rezolvarea problemelor legate de generarea curentului în e. poros hidrofob necesită determinarea distribuției nu numai a razelor porilor, ci și a unghiurilor de racord (de contact) dintre electrolit și pereții porilor.

De aceea, activitatea e. de acest gen este determinată nu numai de diferența de presiune, ci și de concentrația agentului care conferă caracterul hidrofob (fig. 9). Prezența

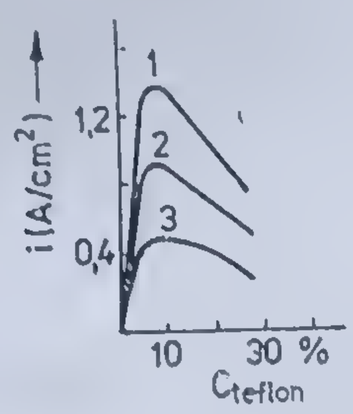


Fig. 9. Dependența activității electrochimice a electrodului hidrofob platină — teflon de concentrația teflonului, la suprapotențiale diferite; 1 : $\eta = 750$; 2 : $\eta = 800$; 3 : $\eta = 800$ mV.

maximului de pe curbe se explică astfel: la stînga lui, la concentrații mici de agent hidrofobizant, activitatea electrochimică a e. este mică, deoarece este mic și numărul de pori gazoși (lichidul udă majoritatea porilor); la dreapta maximului, concentrației mari de agent de hidrofobizare îi corespunde o concentrație mică de catalizor hidrofil și deci e. conține prea puțin electrolit. Au fost studiate diverse sisteme de e. hidrofobi; dintre acestea o atenție deosebită a fost acordată sistemului binar Pt (catalizor) și teflon (agent hidrofobizant). Studiile au demonstrat că, pe lîngă concentrație, activitatea electrochimică depinde și de mărimea medie a granulelor de teflon (care formează pori cilindrici de rază r_t, constantă) și de temperatură. Determinarea activității maxime constituie o problemă de optimizare, ușor de rezolvat. S-a arătat, într-o serie de cercetări, că, de exemplu, la adaosul de platină la e. de cărbune activ în amestec cu teflon, performanțele cresc pînă la un anumit conținut de platină, după care scad; comportamentul a fost observat și la alți e. hidrofobi. Fabricarea unor e. poroși eficienți trebuie să aibă în vedere următoarele aspecte: selecționarea judicioasă a materialului și cercetarea cineticii electrochimice locale luînd în considerare toți reactanții importanți (a); urmărirea și elucidarea macrocineticii proceselor care se desfășoară în mediul poros luînd în considerare etapele de transport și cunoscînd microcinetica (b); acordarea atenției cuvenite dezvoltării tehnologice, calculelor de proiectare și a construirii sistemelor electrochimice care vor utiliza e. poroși (c).

2.2. E. (tridimensionali) traversați în pat fix și în pat fluidizat. Competitivitatea proceselor industriale electrochimice depinde în bună măsură de o proiectare reușită a reactorului/celulei de electroliză. Există 3 parametri, pe baza cărora este posibilă aprecierea cantitativă a valorii acestora: randamentul chimic, r_c, capacitatea productivă CP și consumul specific energetic CSE. Cel dintîi este deosebit de important atunci cînd materia primă este costisitoare și cînd îndepărtarea subprodușilor necesită o suită de procedee de separare scumpe. El are efecte directe asupra costurilor de producție (operare) și de investiție. Capacitatea productivă constituie o reflectare a utilizării spațiului din reactor și a timpului și se definește prin cantitatea de produs care se obține în unitatea de volum de reactor/celulă, în unitatea de timp.

$$CP = S\, i\, m\, r_{\mathcal{F}} \qquad (13)$$

unde S este suprafața geometrică a e. din unitatea de volum a celulei/reactorului, i — densitatea de curent, m — masa de produs obținută pe unitatea de sarcină (1C) în presupunerea unui randament de curent, $r_{\mathcal{F}}$, de 100%. Acest parametru dă informația despre costul reactorului, care, deseori, nu reprezintă decît o mică parte din costul total al instalației industriale. Consumul specific energetic se definește prin masa de produs obținută pe unitatea de energie și se definește prin relația:

$$CSE = 0{,}036\, r_{\mathcal{F}}/zr_V \text{ kmol/kWh} \qquad (14)$$

unde z este numărul de electroni transferați pe moleculă și r_V — randamentul de tensiune. Deseori e mai convenabilă utilizarea reciprocei $(CSE)^{-1}$, cînd se obține consumul de energie pe unitatea de masă de produs, exprimată prin kWh/kmol sau alte unități (de exemplu kWh/kg). Tabelul 1

Tabelul 1

Relația dintre randamentul chimic, capacitatea productivă, consumul specific energetic și aspecte ale proiectării celulei

Aspecte de proiectare	Parametrii implicați		
	CP	r_c	CSE
Suprafață electrodică mare/unitate de volum a celulei	×		×
Potențial de electrod uniform	×	×	×
Rezistență ohmică internă mică			×
Bune transferuri de căldură și de masă	×	×	
Abilitatea de-a funcționa ca celulă cu curgere	×	×	
Adaptare la reactanți gazoși			×
Operare la presiuni mari	×		

ilustrează relația dintre cei 3 parametri și diversele aspecte legate de proiectare. Considerarea relațiilor care exprimă cei 3 parametri în discuție trebuie făcută cu circumspecție, deoarece, acționînd simultan asupra factorilor care apar explicit în relațiile (13) și (14), nu se realizează dezideratul urmărit. Astfel din relația (13) rezultă că o capacitate productivă superioară se obține mărind densitatea de curent și suprafața e. pe unitatea de volum a celulei. Dar creșterea peste o anumită limită a densității de curent poate duce la micșorarea randamentului de curent și, uneori, și la randamente chimice mai mici. Apoi, considerînd depunerea metalelor, o mărire a densității de curent s-ar solda cu obținerea unor pulberi metalice și s-ar înregistra costuri de energie electrică prohibitive. În reactoarele/celulele convenționale se utilizează două genuri de e.: bidimensionali și tridimensionali.

E. tridimensionali pot fi alcătuiți din:

a) structuri poroase, continue, electronic conductoare, prin porii cărora se scurge electrolitul;

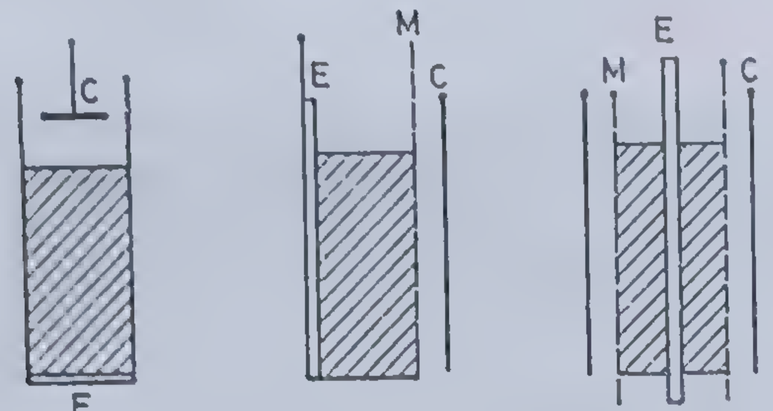
b) particule individuale, electronic conductoare, în pat fix, unde electrolitul se scurge prin volumul liber (EPFi);

c) particule individuale, electronic conductoare, fluidizate de către fluxul de electrolit (EPFl);

d) particule individuale, electronic conductoare, mobile sub formă de nămol.

Cele dintîi două tipuri sînt e. poroși, prin care electrolitul se scurge, iar tipurile b, c și d constituie e. alcătuiți din particule. Denumirea generică de e. tridimensionali se explică prin necesitatea de-a considera și dimensiunea z pentru exprimarea distribuției de curent și de potențial în ei. Pe lîngă suprafața specifică mare, e. tridimensionali din această categorie pot participa la reacții electrochimice, continue, parametrii funcționali menținîndu-se, de exemplu, prin alimentare continuă (anozi granulari de Pb, la prepararea $Pb(C_2H_5)_4$, după procedeul Nalco); e. în pat fluidizat sînt indicați în

procesele unde există pericolul pasivării. Asemenea e. bidimensionali, şi e. tridimensionali (alcătuiţi din particule, deci tipurile b, c, d pot fi mono- sau bipolari). Reactoarele/celulele echipate cu e. tridimensionali se pot construi în diverse geometrii, dintre care 3 aranjamente specifice sînt schiţate în fig. 10; contraelectrodul este plan în toate cazurile. Situaţia din fig. 10a corespunde scurgerii paralele a curentului şi a soluţiei de electrolit şi a fost extins modelată. Această geometrie este adecvată pentru studierea aspectelor fundamentale ale e. alcătuiţi din particule, deoarece calea urmată de curent poate fi uşor modificată. Celelalte geometrii sînt mai potrivite pentru scopuri industriale, întrucît căile urmate de soluţia de electrolit şi de curent (avînd orientare perpendiculară) se pot modifica independent. La proiectarea e. (EPFi şi EPFl) se cer cunoscute mărimi specifice acestora; vitezele de curgere ale soluţiei de electrolit şi pierderile de presiune. Pentru înţelegerea fenomenelor, se consideră mai întîi forţele F' de încetinire, care acţionează asupra unei sfere (formă geometrică adoptată pentru modelarea particulelor din e. tridimensional) în mişcare, într-un lichid:



a b c

Fig. 10. Geometrii de încorporare a electrozilor tridimensionali în reactoare/celule:
a — electrod cilindric, avînd simetrie plană; *b* — electrod dreptunghiular, cu simetrie plană; *c* — electrod cilindric, cu simetrie cilindrică; *E* — electrod de lucru; *C* — contraelectrod; *M* — membrană (separator interpolar).

$$F' = \frac{1}{2} C S \rho_l v^2, \tag{15}$$

unde C este coeficientul de curgere, S — suprafaţa sferei proiectată în plan ($= \pi d^2/4$, unde d este diametrul sferei), ρ_l — densitatea lichidului în care se mişcă sfera, cu viteza relativă v. Constanta C depinde de numărul Reynolds ($Re = dv\rho_l/\eta$, unde η este coeficientul de viscozitate al lichidului). C este variabil pentru valori Re mici (de exemplu, $Re < 1$, $C = 24/Re$), dar devine satisfăcător de constant în regim turbulent (de exemplu, $Re > 1000$). F' este alcătuită din două forţe componente: una rezultată din forţele viscoase (F_v), iar a doua rezultată din variaţiile de presiune în jurul sferei (fig. 11):

$$F' = F_v + F_{c,t}. \tag{16}$$

În funcţie de condiţiile de curgere, una din componente sau cealaltă devine preponderentă:

$$F' \simeq F_v = a\,\eta\,v \text{ (curgere laminară)} \tag{17}$$

şi

$$F' \simeq F_{ct} = b\,\rho_l\,v^2 \text{ (curgere turbulentă),} \tag{18}$$

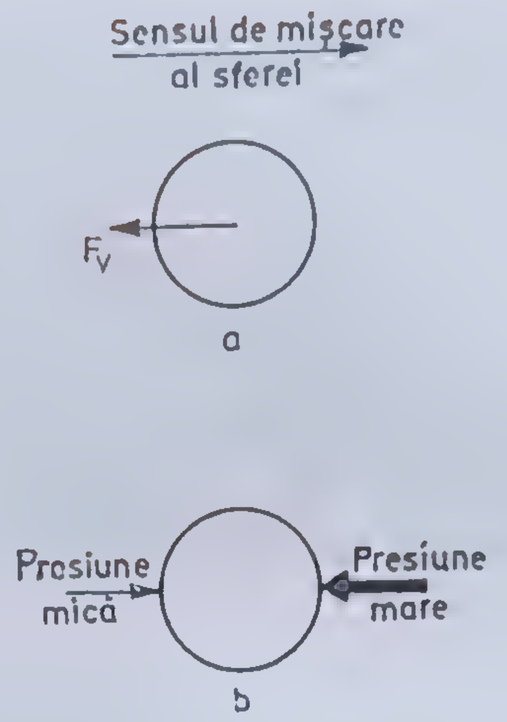


Fig. 11. Curgerea viscoasă şi curgerea cu turbulenţă.

unde a şi b sînt mărimi dependente de forma particulei. Combinînd (17) şi (18), avem:

$$F' = a\eta\,v + b\rho_l v^2. \tag{19}$$

Să considerăm acum un număr mare de particule conţinute într-un vas şi aşezate pe un grătar sau pe un distribuitor de lichid, care menţine particulele şi permite scurgerea lichidului. Aranjamentul se numeşte pat şi lichidul se poate scurge, prin el, în sus sau în jos. Exprimînd scăderea de presiune Δp şi înălţimea h a patului, în funcţie de viteza v a soluţiei de electrolit, se obţin profilurile din fig. 12. La curgere în jos (fig. 12 a) şi la viteze v mici, Δp variază liniar (zona (1)); la viteze mari, creşterea devine exponenţială (zona (2)); constanţa lui h reflectă imobilitatea particulelor (EPFi). La curgerea în sus (fig. 12 b) profilul $\Delta p/h - v$ va avea altă evoluţie şi se vor distinge următoarele 5 zone: în primele două particulele sînt staţionare, în celelalte, mobile.

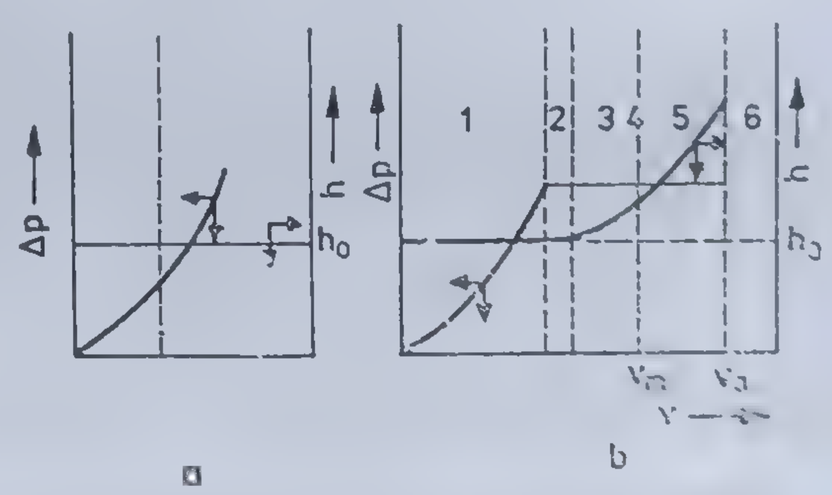


Fig. 12. Regimuri de curgere în electrozi alcătuiţi din particule: a—curgere în jos; b—curgere în sus.

— în zona (1), viteza de curgere mică este cea corespunzătoare patului fix şi situaţia este identică celei de la curgerea în jos;

— zona (2): comportament de pat fix, cu rearanjarea particulelor, cauzată de vitezo de curgere mai mari; la o anumită valoare a vitezei, forţa de curgere totală învinge greutatea particulei, ridicînd-o. Opoziţia particulei la mobilizare conduce la reaşezarea ei şi la o variaţie neînsemnată sau chiar nulă a volumului patului;

— zona (3): comportament de pat fluidizat, cu paralelă tendinţă de golire a patului fix (creşterea volumului liber pe

unitate de volum a patului): particulele, opunînd rezistență minimă, se rearanjează, ocupînd poziții superioare. Aceasta contribuie la micșorarea vitezei reale a electrolitului prin pat și volumul total îl depășește pe cel al patului fix;
— zona (4): fluidizare incipientă, care se instalează la valori de viteză de curgere pentru care se pierde contactul dintre particule: fiecare particulă este liberă să se miște la întîmplare, greutatea ei fiind echilibrată de forța de curgere a lichidului;
— zona (5): într-un domeniu larg de viteze de curgere, fluidizarea este menținută; s-a depășit limita de inițiere a fluidizării și fiecare increment de viteză de curgere generează o expansiune progresivă a patului (fluidizat). Dacă distribuția golurilor și a particulelor rămîne uniformă, fluidizarea este omogenă (fig. 13a), iar dacă omogenitatea dispare, se distinge o circulație a particulelor (fig. 13 b) sau străpungerea patului fluidizat (fig. 13 c), cînd o coloană subțire de par-

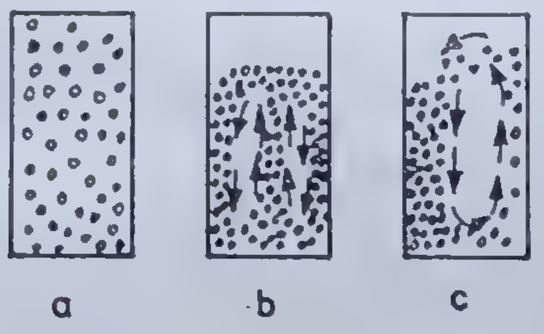


Fig. 13. Mișcarea particulelor în electrozii în pat fluidizat: a—fluidizare omogenă; b—fluidizare cu circulația particulelor; c—pat fluidizat străpuns.

ticule, într-o stare expandată, urcă și o coloană mai groasă și mai densă coboară;
— zona (6) ilustrează antrenarea, cînd viteza de curgere a lichidului egalează viteza finală a particulelor: are loc antrenarea acestora din urmă.
Pe fig. 12 b se pot defini v_m — viteza minimă de fluidizare, v_a — viteza de antrenare și o expansiune (dilatare relativă) $h-h_0/h$ a patului. Pierderea de presiune, viteza minimă de fluidizare se pot calcula în diverse cazuri concrete. Dacă proprietățile hidrodinamice pot apropia, pînă la un punct, e. traversați, poroși și în pat fix, caracteristicile de transfer de masă îi departajează. În ceea ce privește e. poroși traversați, literatura de specialitate conține informații bogate despre e. microporoși (structură continuă avînd pori de ~ 1 μm). Pentru aceștia se definesc doi parametri caracteristici: h'' — parcursul necesar pentru atingerea regimului de curgere laminar și H — lungimea necesară pentru a realiza un profil de concentrație complet, pentru reactantul care difuzează. Cele două lungimi constituie efecte de intrare și, pentru curgerea într-o conductă, Levici dă următoarele expresii de calcul:

$$h'' \simeq 0{,}1\ r\ Re \qquad (20)$$

și

$$H \simeq v \cdot r^2/D, \qquad (20\,a)$$

unde r este raza conductei și D — coeficientul de difuzie a solvatului. Dînd valori numerice uzuale pentru e. traversați și anume: $r = 10^{-4}$ cm, $Re = 10^{-3}$, $v = 0{,}1$ cm/s și $D = 10^{-6}$ cm$^2 \cdot$s^{-1} se obțin valorile $h'' = 10^{-8}$ cm și respectiv $H = 10^{-4}$ cm, ceea ce conduce la concluzia absenței efectelor de intrare în e. poroși traversați. Situația este net diferită la e. realizați cu particule. Astfel, pentru particule avînd diametrul $d = 0{,}5$ cm și $v = 1$ cm s^{-1}, Re devine 50 și, evident, curgerea electrolitului devine turbulentă. Efectele de intrare devin importante, ceea ce necesită prudență. De exemplu, la e. în pat fluidizat, avînd particulele de 500 μm, efectele de intrare se manifestă pe un parcurs de cîțiva cm deasupra difuzorului de electrolit. Coeficientul de transfer de masă k_d în e. poros traversat se exprimă uzual în formă adimensională, cu expresia:

$$(k_d d)/D = \text{const} + Re^m\, Sc^{1/3}, \qquad (21)$$

unde d este lungimea caracteristică a particulelor care alcătuiesc structura, D — coeficientul de difuzie al reactantului în electrolit, iar $Sc = (\eta/\rho_l\, D)$ — numărul Schmidt, adimensional, m — un număr puternic dependent de structura internă a electrodului traversat și de Re; relația se poate utiliza pentru $0{,}6 \leqslant Sc \leqslant 2500$. Pentru patul fluidizat nu există informații suficiente pentru estimarea coeficienților de transfer de masă. S-au recomandat o serie de corelări, dintre care cea mai bună s-ar părea a fi cea a lui Pickett:

$$(k_d d)/D = 1{,}0\, \frac{(1-\beta)^{1/2}}{\beta}\, Re^{1/2}\, Sc^{1/3}, \qquad (22)$$

unde β reprezintă fracția de golire (a patului). Un exemplu industrial de e. tridimensional în pat fix îl constituie anodul alcătuit din granule de plumb, care se consumă, utilizat de Nalco, în electrosinteza $Pb(C_2H_5)_4$. E. în pat fluidizat s-au dezvoltat, în principal, la prepararea metalelor și denocivizarea electrochimică a efluenților. Zincul, cuprul ș.a. metale se pot depune, în condiții satisfăcătoare, din efluenți, în care sînt prezenți în concentrații foarte mici. Un fapt de importanță considerabilă îl reprezintă posibilitatea realizării e. alcătuiți din particule, în varianta bipolară. Pe lîngă un curent nelimitat, construcția lor este mai simplă decît a e. monopolari. Dezvoltarea e. tridimensionali (particule) bipolari se găsește, însă, la începuturi și sînt necesare eforturi de cercetare pentru extinderea utilizării lor.

2.3. **E. pentru procese electrotermice.** Sînt e. folosiți pentru a forma arcul electric, care constituie sursa de căldură în procesul electrotermic. Arcul se poate produce între doi e. sau între un e. și cuva cuptorului. Se fabrică din materiale avînd o rezistență mecanică satisfăcătoare, care nu variază prea mult cu temperatura, ceea ce asigură folosirea în bune condiții la temperaturi ridicate (1300—1600°C); au o conductivitate calorică destul de bună, care crește considerabil prin grafitare. Atît produsele din cărbune cît și cele din grafit se pot obține în forme geometrice bine definite și se pot prelucra mecanic în vederea utilizării lor; produsele își menține forma în timpul încălzirii, iar rezistența la acțiunea oxigenului și în general a agenților chimici este mai bună la grafit. Produsele din cărbune și în special cele grafitate au rezistivitate electrică mică, iar prețul de cost, în special al e. pe bază de cărbune este relativ scăzut și posibilitățile de fabricare relativ ușoare. Materialele utilizate provin de la prelucrarea reziduurilor de pirogenare a cărbunilor (cocsurile), a produselor petroliere (cocsurile de petrol) sau chiar a antracitului. Alături de e. (anozi/catozi) din ele se confecționează și căptușeli refractare pentru diverse procese tehnologice. După structură, materialele sînt amorfe și grafitate, iar după domeniul de utilizare acestea se împart în:

- a) produse destinate industriei siderurgice
  - e. și nipluri;
  - pastă pentru e. continui Söderberg folosiți în elaborarea feroaliajelor;
  - materiale refractare pentru căptușirea furnalelor
- b) produse destinate industriei electrochimice
  - obținerea aluminiului prin electroliză
    - blocuri anodice
    - blocuri catodice
    - dale
    - pastă de brascaj
  - obținerea clorului — e. clorosodici și hidroxizilor alcalini prin electroliză

E. siderurgiei se folosesc la elaborarea oţelurilor în cuptoare electrice. Pentru corectarea poziţiei e. pe măsura consumării lor, se folosesc piese filetate numite nipluri, avînd formă cilindrică sau conică; ele se confecţionează din acelaşi material ca e. Diametrul e. variază în funcţie de capacitatea cuptorului şi se dimensionează astfel încît folosirea puterii maxime să nu depăşească densitatea de curent admisă de e. E. trebuie să aibă conductivitate electrică mare, rezistenţă mecanică la rupere satisfăcătoare, bună rezistenţă la şoc şi la temperaturi ridicate. Rezistenţa niplului este variabilă şi depinde de modul în care se face joncţiunea prin niplare; în cazul unei joncţiuni corecte 2/3 din curent trece prin periferia e. şi numai restul prin niplu.

Pastă pe bază de cărbune pentru e. continui (pasta Söderberg). Aceasta se foloseşte pentru fabricarea feroaliajelor, carbidului, obţinerea siliciului şi aluminiului în celule tip Söderberg. Cuptoarele cu funcţionare continuă pentru elaborarea feroaliajelor folosesc e. continui autococsificabili de tip Söderberg. Aceştia permit intensităţi de curent de 40—50 kA la un diametru de 750—2000 mm. Pasta crudă se amestecă într-o cameră încălzită electric, după care se toarnă într-o manta cilindrică din tablă de oţel, avînd grosimea de 1,5—3 mm în care se consumă odată cu consumarea e. Calitatea e. autococsificabil depinde de calitatea materiilor prime folosite de reţeta de fabricaţie, de temperatură şi de viteza de coborîre a e. Ei sînt înlocuiţi azi, tot mai mult, cu anozi avînd dimensiuni stabile (ADS).

E. (anozii) clorosodici se folosesc la electroliza soluţiei apoase de NaCl, pentru obţinerea clorului, a hipocloriţilor, a cloraţilor şi a percloraţilor. Forma anozilor joacă un rol important, în special în celulele moderne cu catod de mercur, care lucrează cu densităţi de curent anodic foarte mari. Durata medie de funcţionare a anozilor este de 10 luni, iar consumul specific variază între 2,6 şi 3,4 kg/t Cl_2. Pentru fabricarea e. de cărbune se folosesc materii prime naturale sau artificiale, cu un conţinut cît mai mare de carbon şi cu o grafitabilitate cît mai uşoară şi lianţi. Cele mai utilizate materii prime sînt cocsul de petrol şi antracitul; cocsul de smoală a fost înlocuit treptat cu cocsul de petrol, datorită unor caracteristici superioare. Lianţii sînt substanţe care au rolul de a lega particulele între ele şi după coacere şi grafitare; cel mai folosit liant este smoala de huilă, care este un reziduu de la distilarea gudroanelor.

În general, fabricarea e. pe bază de cărbune se realizează prin următoarele faze: malaxare, răcire, fasonare, presare, coacere, impregnare, recoacere, grafitare şi prelucrare mecanică (schema 1).

Calcinarea urmăreşte îndepărtarea materiilor volatile şi a umidităţii din cocsul de petrol şi din antracit, prin încălzire la temperatura de 800—1450 °C şi în absenţa aerului. Operaţia se efectuează la toate materiile prime, cu excepţia grafitului şi a negrului de fum şi influenţează proprietăţile de exploatare şi eficienţa procesului tehnologic în sine. În tabelul 1 este prezentată compoziţia substanţelor volatile degajate în timpul operaţiei de calcinare pentru diferite materii prime, iar în tabelul 2 caracteristicile unor materii prime înainte şi după calcinare.

Prepararea materiilor prime şi auxiliare. Scopul operaţiei este de a asigura toată gama de fracţii granulometrice cerută de reţetele de fabricaţie, iar pentru efectuarea ei se recurge la concasoare şi la mori.

Măcinarea se poate realiza în flux continuu sau discontinuu în una sau două trepte şi anume: măcinarea normală care reduce dimensiunile particulelor de la 50 mm la cel puţin 1 mm (grad de măcinare variabil între 5 şi 50); măcinarea fină, care are ca scop realizarea de pulberi fine, cu dimensiunea particulelor de maximum 0,70 mm. Această operaţie se poate realiza în mori de diferite tipuri dintre care cele mai folosite sînt: morile cu valţuri, cu ciocane, cu bile sau cu role. Morile cu valţuri şi cele cu ciocane sînt folosite pentru măcinarea normală, iar morile cu bile şi cele cu role pentru măcinarea fină. Măcinarea se poate realiza atît în circuit deschis, prin încărcare şi descărcare periodică, cît şi în circuit închis prin transport pneumatic. De obicei, separarea pe clase granulometrice se face concomitent cu măcinarea, utilajele pentru această operaţie fiind incluse într-o instalaţie comună de măcinare-clasare. Ca şi celelalte materii prime, şi liantul necesită o pregătire în vederea introducerii lui în reţeta de fabricaţie. Liantul cel mai des folosit este smoala de huilă, care se poate utiliza în stare solidă sau lichidă. Cînd conţine mai mult de 0,2 % umiditate ea trebuie supusă deshidratării. Cînd smoala se foloseşte în stare solidă, pregătirea ei constă în sfărîmare şi măcinare, pentru ca topirea să aibă loc mai uşor în momentul în care se face amestecarea la cald. Cînd se foloseşte în stare topită se impune existenţa unei instalaţii de depozitare şi menţinere în această stare. Utilizarea în stare lichidă elimină necesitatea sfărîmării, măcinării şi a uscării. În schimb, adoptarea unei astfel de tehnologii necesită o instalaţie destul de voluminoasă atît pentru transport cît şi pentru menţinerea (depozitarea) în această stare.

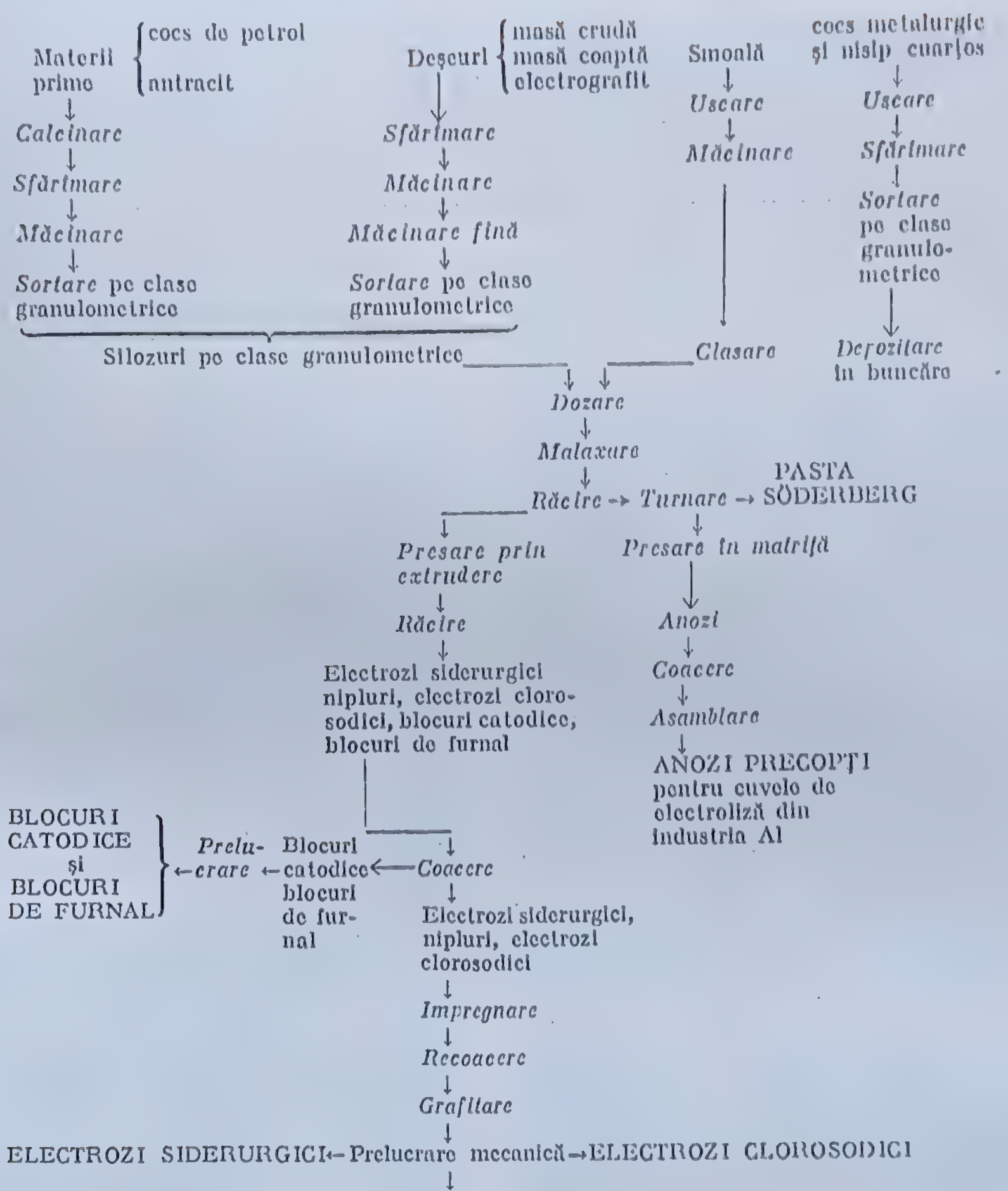
Dozarea are ca scop respectarea proporţiilor de fracţii granulometrice ale diferitelor materii prime care alcătuiesc reţete de fabricaţie. Această operaţie se realizează prin cîntărire, în flux continuu sau discontinuu.

Amestecarea sau malaxarea. Amestecarea este operaţia tehnologică prin care componenţii reţetei, dozaţi conform prescripţiilor acesteia, se omogenizează. Aceasta prezintă o importanţă deosebită deoarece astfel se asigură repartizarea uniformă atît a diferitelor materiale cît şi a granulaţiilor în toată masa produsului. În general, liantul se dozează în stare solidă, amestecarea se face la rece, dacă acesta este introdus în şarjă odată cu ceilalţi componenţi, şi, la cald, dacă liantul se introduce după omogenizarea şi preîncălzirea celorlalţi componenţi. Cînd se foloseşte liantul în stare lichidă (smoală topită) amestecarea celorlalţi componenţi se face în mod obligatoriu la cald. Smoala şi gudronul sînt substanţe care umectează bine suprafaţa grafitului şi a cărbunelui.

După umectarea particulelor, în procesul de malaxare se produce o interacţiune liant particulă. Prin operaţia de malaxare se urmăreşte topirea liantului (dacă acesta s-a dozat în stare solidă), repartizarea uniformă a liantului topit în toată masa, acoperirea granulelor solide cu o peliculă uniformă de liant, pătrunderea liantului topit cît mai adînc în porii granulelor, asigurarea plasticităţii corespunzătoare a masei, răspîndirea uniformă a diverselor substanţe cu proprietăţi speciale (uleiuri) care se adaugă în masă la operaţia de malaxare. Din punct de vedere funcţional malaxoarele sînt de tip continuu, specifice instalaţiilor care fabrică o gamă foarte restrînsă de produşi şi de tip discontinuu specifice instalaţiilor cu o gamă foarte mare de produse.

Răcirea. Pentru ca operaţia de fasonare a produsului respectiv să se poată efectua în bune condiţii, acesta se răceşte la temperatura de 105...115°C, în funcţie de dimensiunile produsului (produsele cu diametrul mare se obţin din paste cu temperaturi mai scăzute).

Fasonarea (presarea) este operaţia tehnologică în cadrul căreia, din masa de material omogenizată se realizează produse de dimensiunile, forma şi densitatea necesare, cunoscute sub denumirea de produse presate crude sau „verzi". Formarea prin presare se poate realiza în mai multe variante sau metode: presarea prin extrudere, presarea în formă (press-formă), presarea prin ştampare şi presarea prin vibraţie. Esenţa fizică a procesului de presare constă în deformarea plastică a materialului supus prelucrării. Deformarea, în cazul general, constă în deplasarea particulelor materialului, unele în raport cu altele. Deformarea plastică are loc numai în condiţii determinate, cînd mărimea forţei de deformare atinge o asemenea valoare încît materialul curge asemănător lichidului. La materialele cu plasticitate ridicată se poate neglija elasticitatea. Totuşi, dacă viteza de creştere a tensiunii este mai mare în comparaţie cu viteza de deformare remanentă, atunci deformarea rămîne în urma tensiunii. Aceasta înseamnă că între tensiune şi frecarea internă nu este posibilă stabilirea



Schema 1

unei echilibru. La toate materialele folosite în industria produselor carbonice, deformarea rămîne vizibil în urma tensiunii. Ca urmare a acestui fapt, în material apare o forţă elastică care compensează diferenţa dintre tensiune şi frecare. Aceste forţe elastice se numesc şi tensiuni interne. Tensiunile interne scad cu timpul, ducînd la o deformare corespunzătoare, cînd forţele exterioare încetează să mai acţioneze (fenomen numit relaxare). Coacerea este una din operaţiile de bază în cursul cărela se formează caracteristicile calitative ale produselor carbonice. Acest proces are ca scop cocsificarea liantului într-o reţea stabilă, printr-un proces termic. În acest proces este necesar să se obţină o cantitate maximă de cocs din liant. Cocsificarea liantului este un proces complex, el reprezentînd reacţii de descompunere şi de polimerizare, cu formare de hidrocarburi saturate şi nesaturate mai mult sau mai puţin grele. Hidrocarburile grele sînt supuse unei serii de reacţii succesive, cu formare de molecule bogate în carbon. În acelaşi timp, hidrocarburile uşoare care se formează, se elimină formînd o atmosferă gazoasă specifică în spaţiul de lucru al cuptorului. Se disting următoarele domenii de temperatură:

— pînă la 350°C, cînd produsul ajunge în stare plastică, se relaxează, iar din liant se degajă compuşii chimici uşor volatili; vitezele de încălzire variază între 5 şi 10°C/h.

— 350—550°C; acest domeniu de temperatură se poate împărţi în două intervale: 350—450°C, în care se produce scindarea moleculelor şi prima etapă a policondensării, şi 450—500°C, în care are loc definitivarea reacţiilor de policondensare şi iniţierea procesului de cocsificare, cu formarea cocsului. În acest interval viteza de încălzire are o importanţă deosebită deoarece vitezele mici favorizează procesele de policondensare, ceea ce duce la un randament de cocs maxim. Tot în acest domeniu are loc şi un proces de dilatare cauzat de policondensarea avansată a componenţilor smoalei (375—450°C) şi un proces de contracţie cauzat de formarea cocsului de smoală (150—550°C). Viteza de încălzire în intervalul 350—450°C este de 1,5—2,5°C/h iar în intervalul 450—550° de 2,5—4°C/h; peste 550 °C, unde se

Tabelul 2

Compoziția volatilelor degajate din diferite tipuri de materii prime

Tipul	% CO_2	% O_2	%CO	% C_nH_m	% CH_4	% H_2	Puterea calorifică kcal/m³
Antracit	10,3	0,2	11,5	0,0	2,9	11,3	895
Cocs de turnătorie	12,7	0,3	4,2	0,1	1,7	3,5	385
Cocs de petrol	3,2	0,2	4,3	0,3	2,9	37,5	1395

produce degazarea cocsului format, viteza de încălzire variază între 10 și 15°C/h, nu mai influențează produsul, care a dobîndit o structură bine consolidată. Pentru fiecare clasă de produse, în funcție de dimensiuni și rețetă, se stabilesc diagrame de coacere. Procesul de coacere a tuturor tipurilor de produse se realizează într-un mediu protector, care le ferește de ardere și de deformare. În acest scop se folosește o umplutură specială, numită material de împachetare care trebuie să corespundă următoarelor cerințe: să nu interacționeze chimic cu produsele supuse coacerii și cu materialele refractare cu care este căptușit cuptorul; să aibă o bună conductanță termică, să nu se topească și să se aglutineze. În general, ca materiale de împachetare se pot folosi: antracitul, cocsul metalurgic, nisipul, deșeuri de la cuptorul de grafitare, zgurile sau amestecuri alcătuite din ele. Pentru realizarea operației de coacere se folosesc două tipuri de cuptoare: cu funcționare continuă și cu funcționare discontinuă. Cele cu funcționare continuă se pot construi cu camere fără capace și cu camere cu capace. Pentru a evita deformarea datorită încălzirii, uneori produsele crude sînt introduse în casete metalice.

Impregnarea. Porozitatea mare și existența microfisurilor conduc în general după grafitare la produse avînd caracteristici nesatisfăcătoare. Pentru îndepărtarea acestor neajunsuri la unele produse, se recurge la impregnare. Prin această operație, porii deschiși din produse se umplu cu smoală care apoi se cocsifică printr-un nou tratament termic, numit recoacere.

Grafitarea este o operație de tratament termic prin care produsele coapte dobîndesc o structură cristalină apropiată de cea a grafitului. Acest tratament termic se realizează la temperaturi ridicate (2000—3000° C) și este însoțit de organizarea moleculară, caracterizată prin creșterea rețelei aromatice (precristalizare sau cristalizare bidimensională) și organizarea intermoleculară, avînd ca rezultat ordonarea în spațiu a rețelelor atomice (cristalizarea tridimensională, specifică grafitului). După grafitare conductivitatea electrică și termică, stabilitatea chimică etc. se îmbunătățesc; duritatea se micșorează, ceea ce facilitează prelucrarea mecanică. Printre factorii care influențează gradul de grafitare se pot număra: caracterul materiei prime, temperatura maximă admisă în decursul tratamentului termic de grafitare, durata menținerii la această temperatură maximă, atmosfera în care are loc procesul, presiunea de lucru. Cuptoarele în care se realizează grafitarea sînt cuptoare electrice speciale.

Prelucrarea mecanică. Produsele pe bază de cărbune se livrează consumatorilor după prelucrare mecanică la anumite forme și dimensiuni cerute de specificul domeniilor de utilizare și prevăzute în standarde sau norme interne. Principalele operații de prelucrare mecanică sînt: tăierea, găurirea, filetarea, strunjirea, frezarea, rabotarea. Produsele carbonice amorfe sînt prelucrate pe freze cu discuri de oțel prevăzute cu plăcuțe dure pentru tăierea la dimensiuni și curățirea laturilor. Pentru reducerea uzurii sculelor și pentru evitarea prafului, prelucrarea se efectuează sub curent de apă. Produsele grafitate se prelucrează cu atît mai ușor cu cît gradul de grafitare este mai avansat. E siderurgici și niplurile comportă cele mai numeroase operații de prelucrare mecanică. Prelucrarea e. clorosodici destinați industriei clorosodice se face pe mașini speciale care debitează la dimensiune, curăță fețetele și asigură plancitatea. Mașinile cu care se efectuează prelucrarea mecanică au un înalt grad de mecanizare—automatizare. Se lucrează sub aspirație pentru evitarea poluării și recuperarea prafului de grafit.

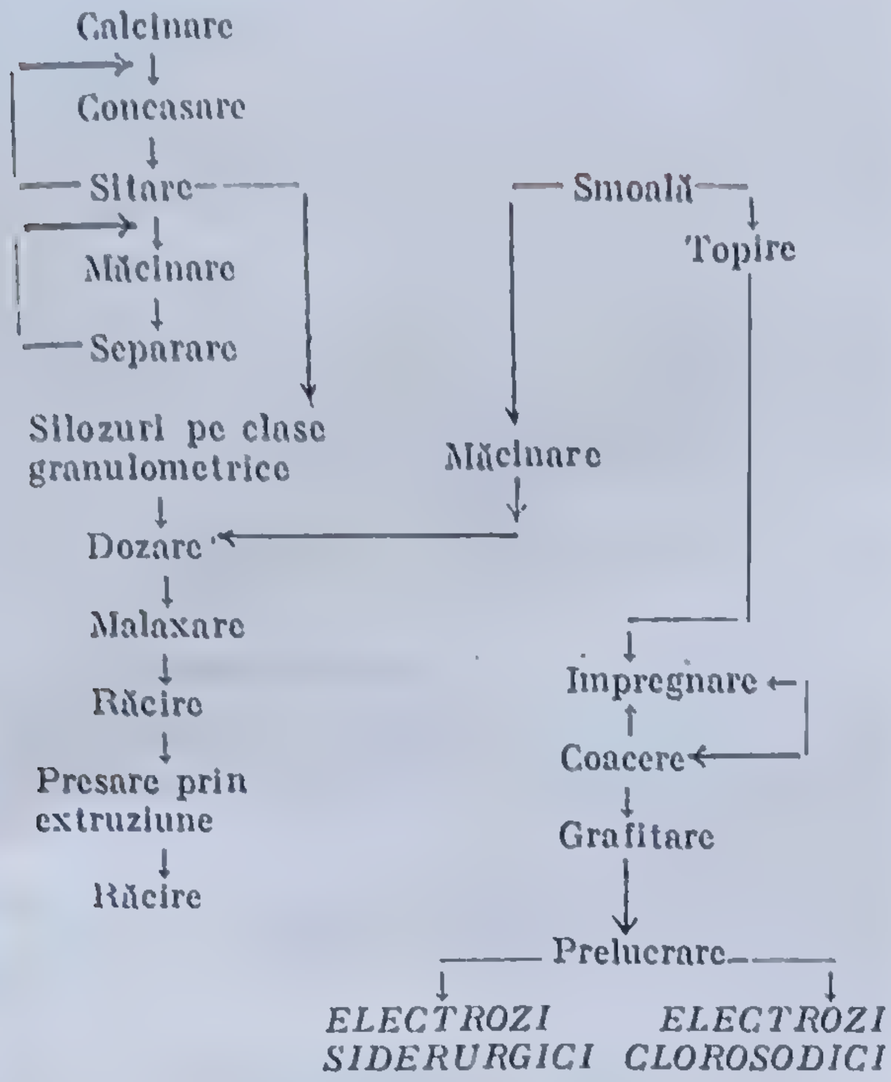
Schema generală de fabricare a e. siderurgici și clorosodici. Pentru e. grafitați atît siderurgici cît și clorosodici se folosesc ca materii prime cocsul de petrol calcinat (cocs de petrol obișnuit sau cu structură orientată) și smoală de huilă. Rețetele de fabricație diferă pentru cele două tipuri de e. și chiar pentru e. siderurgici se diferențiază pe grupe, în funcție de diametrul acestora. Un exemplu de rețete de fabricație se prezintă în tabelul 3. Ca liant se folosește smoala de huilă în proporție de 20—25%. În schema 2 este prezentată fabricarea acestor tipuri de e. E. clorosodici se impregnează și se recoc în mod obligatoriu pentru a se realiza caracteristicile tehnice, în special porozitatea redusă. Dintre e. siderurgici se impregnează numai e. cu caracteristici îmbunătățite destinați unor tipuri de cuptoare electrice și barele din care se confecționează niplurile de îmbinare a e. Pasta Söderberg (masă carbonică pentru e. continui) conține 40% antracit și 60% cocs de petrol. Compozițiile granulometrice sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 3

Caracteristicile unor materii prime calcinate

Tipul materiei prime	Temperatura de calcinare, °C	Conținut inițial de volatile	Conținut final de volatile	Greutatea specifică reală după calcinare g/cm³	Rezistivitatea electrică, mm²/m
Cocs de petrol	1300	10—12	0,3—1	2,12	324
Cocs de smoală	1300	10—12	1 —2	2,06	510
Antracit	1470	2—3	0,6—1	1,98	580

Cocs de petrol brut



Schema 2

metrie după o prealabilă etalonare, care se efectuează înaintea unei serii de determinări folosind o soluție etalon.

a) E. *reversibili în raport cu ionii metalelor* sînt formați dintr-un metal imersat într-o soluție care conține ionii acestui metal și sînt simbolizați prin : M/M^{z+}. E. metalici cu răspuns nernstian sînt e. Ag/Ag^{+} și Hg/Hg_3^{2+}. Reacțiile secundare care se pot produce pe suprafața unor metale fac ca astfel de metale să nu constituie e. indicatori. Efectul reacțiilor secundare pe suprafața e. poate fi mult atenuat prin utilizarea e. micști, în care metalul activ este dispersat mecanic sau dizolvat într-un alt metal mai electropozitiv. Cei mai mult utilizați e. micști sînt e. de amalgam în care mercurul joacă rol de suport inert al metalului activ. Se pot obține astfel chiar e. pentru metalele alcaline, de exemplu : $Hg—Na/Na^{+}$ sau $Hg—K/K^{+}$. Deoarece majoritatea amalgamelor sînt lichide, e. de amalgam se pot realiza ca e. picurători sau în jet, cînd prin reîmprospătarea suprafeței amalgamului, efectul reacțiilor secundare de otrăvire a suprafeței e. este îndepărtat în mare măsură. E. de amalgam necesită o etalonare prealabilă în scopul determinării potențialului lor normal, care diferă de cel al metalului pur. Etalonarea se face într-o celulă de tipul :

$$Hg - K/KCl\ (m)/AgCl\,;\ Ag, \qquad (2)$$

pentru care se poate scrie :

$$\varepsilon^{\circ}_{Hg-K} = \varepsilon + \varepsilon^{\circ}_{Ag;AgCl} - 0{,}11831 \lg m - 0{,}11831 \lg \gamma_{\pm KCl}$$

în care ε este tensiunea electromotoare a celulei (2), iar $\gamma_{\pm KCl}$ este coeficientul termodinamic de activitate al clo-

Tabelul 4

Rețete de fabricație pentru electrozi grafitați

Clasa granulometrică și liant	Electrozi siderurgici		Electrozi clorosodici
	Diametru 100—300 mm	Diametru 400—600 mm	
Mare	1,7—3,4 mm 28—35%	3,4—6,5 mm 30—37%	
Mediu	0,4—1 mm 10—15%	0,4—1 mm 15—18%	0,4—0,8 mm 25—30%
Fin	0—0,071 mm 55—65%	0 —0,071 mm 45—50%	0 —0,071 mm 70—75%
Smoală	24,5—25%	24—24,5%	25—25,5%

3. E. *ÎN POTENȚIOMETRIA ANALITICĂ.*

Potențiometria analitică utilizează celule electrochimice formate din doi e. : un e. *indicator* al speciei chimice care se determină și un e. *de referință*. Celulele potențiometrice funcționează la curent nul, măsurîndu-se diferența dintre potențialele de echilibru ale celor doi e., adică tensiunea electromotoare a celulei. În aceste condiții măsurările mai sînt denumite „statopotențiometrice".

E. indicatori. Sînt e. care, respectînd relația lui Nernst, permit calcularea speciei chimice în raport cu care sînt reversibili prin măsurarea potențialului lor de echilibru. Astfel, pentru un e. metalic (M) reversibil în raport cu ionul său (M^{z+}), răspunsul e. la activitatea cationului este :

$$\frac{\Delta e}{\lg a_{M^{z+}}} = \frac{0{,}059}{z}\ (\text{volți})\ (\text{la } 25°C) \qquad (1)$$

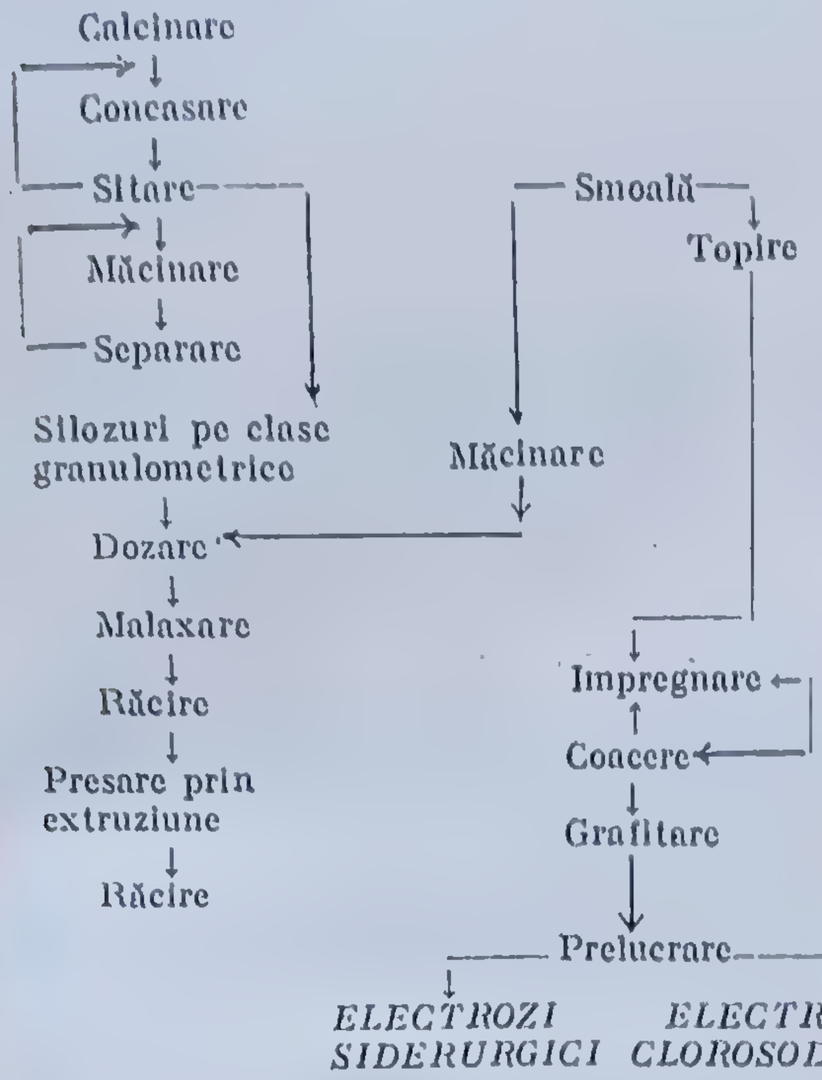
Există și e. al căror potențial de echilibru nu este riguros nernstian, așa cum cere relația (1) sau al căror potențial variază lent în timp. Astfel de e. pot fi utilizați în potențiorurii de potasiu. Din categoria e. micști fac parte și e. *de gaz*, care pot fi considerați ca soluții ale gazului respectiv într-un metal nobil. Metalul nobil care dizolvă gazul poate avea uneori și rol de catalizator al procesului de ionizare al gazului. E. de acest tip se pot obține pentru hidrogen, clor, oxigen etc. E. reversibili în raport cu ionii unor metale sînt și e. de specia a treia, formați dintr-un metal mai electropozitiv, în prezența a două săruri greu solubile cu anion comun acestui metal și unui alt metal mai puțin electropozitiv, de exemplu, e. Zn/ZnC_2O_4, CaC_2O_4, Ca^{2+} indicator al ionilor Ca^{2+}.

b) E. *reversibili în raport cu ionii de hidrogen (electrozi indicatori de pH)*. Sînt cei mai utilizați e. în potențiometria directă și în titrările potențiometrice.

E. *de hidrogen*, simbolizat prin Pt ; H_2/H^{+} și bazat pe procesul reversibil :

$$H^{+} + e \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2,$$

Coes de petrol brut



Schema 2

metrie după o prealabilă etalonare, care se efectuează înaintea unei serii de determinări folosind o soluție etalon.

a) E. *reversibili în raport cu ionii metalelor* sînt formați dintr-un metal imersat într-o soluție care conține ionii acestui metal și sînt simbolizați prin: M/M^{z+}. E. metalici cu răspuns nernstian sînt e. Ag/Ag^{+} și Hg/Hg_2^{2+}. Reacțiile secundare care se pot produce pe suprafața unor metale fac ca astfel de metale să nu constituie e. indicatori. Efectul reacțiilor secundare pe suprafața e. poate fi mult atenuat prin utilizarea e. micști, în care metalul activ este dispersat mecanic sau dizolvat într-un alt metal mai electropozitiv. Cel mai mult utilizați e. micști sînt e. de amalgam în care mercurul joacă rol de suport inert al metalului activ. Se pot obține astfel chiar e. pentru metalele alcaline, de exemplu: $Hg—Na/Na^{+}$ sau $Hg—K/K^{+}$. Deoarece majoritatea amalgamelor sînt lichide, e. de amalgam se pot realiza ca e. picurători sau în jet, cînd prin reîmprospătarea suprafeței amalgamului, efectul reacțiilor secundare de otrăvire a suprafeței e. este îndepărtat în mare măsură. E. de amalgam necesită o etalonare prealabilă în scopul determinării potențialului lor normal, care diferă de cel al metalului pur. Etalonarea se face într-o celulă de tipul:

$$Hg - K/KCl\ (m)/AgCl\,;\ Ag, \qquad (2)$$

pentru care se poate scrie:

$$\varepsilon^{\circ}_{Hg-K} = \varepsilon + \varepsilon^{\circ}_{Ag;AgCl} - 0{,}11831 \lg m - 0{,}11831 \lg \gamma_{\pm KCl}$$

în care ε este tensiunea electromotoare a celulei (2), iar $\gamma_{\pm KCl}$ este coeficientul termodinamic de activitate al clo-

Tabelul 4

Rețete de fabricație pentru electrozi grafitați

Clasa granulometrică și liant	Electrozi siderurgici		Electrozi clorosodici
	Diametru 100—300 mm	Diametru 400—600 mm	
Mare	1,7—3,4 mm 28—35%	3,4—6,5 mm 30—37%	
Mediu	0,4—1 mm 10—15%	0,4—1 mm 15—18%	0,4—0,8 mm 25—30%
Fin	0—0,071 mm 55—65%	0—0,071 mm 45—50%	0—0,071 mm 70—75%
Smoală	24,5—25%	24—24,5%	25—25,5%

3. E. *ÎN POTENȚIOMETRIA ANALITICĂ.*

Potențiometria analitică utilizează celule electrochimice formate din doi e.: un e. *indicator* al speciei chimice care se determină și un e. *de referință*. Celulele potențiometrice funcționează la curent nul, măsurîndu-se diferența dintre potențialele de echilibru ale celor doi e., adică tensiunea electromotoare a celulei. În aceste condiții măsurările mai sînt denumite „statopotențiometrice".

E. indicatori. Sînt e. care, respectînd relația lui Nernst, permit calcularea speciei chimice în raport cu care sînt reversibili prin măsurarea potențialului lor de echilibru. Astfel, pentru un e. metalic (M) reversibil în raport cu ionul său (M^{z+}), răspunsul e. la activitatea cationului este:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\lg a_{M^{z+}}} = \frac{0{,}059}{z}\ (\text{volți})\ (\text{la } 25°C) \qquad (1)$$

Există și e. al căror potențial de echilibru nu este riguros nernstian, așa cum cere relația (1) sau al căror potențial variază lent în timp. Astfel de e. pot fi utilizați în potențiometrie după o prealabilă etalonare, care se efectuează înaintea unei serii de determinări folosind o soluție etalon.

a) E. *reversibili în raport cu ionii metalelor* sînt formați dintr-un metal imersat într-o soluție care conține ionii acestui metal și sînt simbolizați prin: M/M^{z+}. E. metalici cu răspuns nernstian sînt e. Ag/Ag^{+} și Hg/Hg_2^{2+}. Reacțiile secundare care se pot produce pe suprafața unor metale fac ca astfel de metale să nu constituie e. indicatori. Efectul reacțiilor secundare pe suprafața e. poate fi mult atenuat prin utilizarea e. micști, în care metalul activ este dispersat mecanic sau dizolvat într-un alt metal mai electropozitiv. Cel mai mult utilizați e. micști sînt e. de amalgam în care mercurul joacă rol de suport inert al metalului activ. Se pot obține astfel chiar e. pentru metalele alcaline, de exemplu: $Hg—Na/Na^{+}$ sau $Hg—K/K^{+}$. Deoarece majoritatea amalgamelor sînt lichide, e. de amalgam se pot realiza ca e. picurători sau în jet, cînd prin reîmprospătarea suprafeței amalgamului, efectul reacțiilor secundare de otrăvire a suprafeței e. este îndepărtat în mare măsură. E. de amalgam necesită o etalonare prealabilă în scopul determinării potențialului lor normal, care diferă de cel al metalului pur. Etalonarea se face într-o celulă de tipul:

$$Hg - K/KCl\ (m)/AgCl\,;\ Ag, \qquad (2)$$

pentru care se poate scrie:

$$\varepsilon^{\circ}_{Hg-K} = \varepsilon + \varepsilon^{\circ}_{Ag;AgCl} - 0{,}11831 \lg m - 0{,}11831 \lg \gamma_{\pm KCl}$$

în care ε este tensiunea electromotoare a celulei (2), iar $\gamma_{\pm KCl}$ este coeficientul termodinamic de activitate al clorurii de potasiu. Din categoria e. micști fac parte și e. *de gaz*, care pot fi considerați ca soluții ale gazului respectiv într-un metal nobil. Metalul nobil care dizolvă gazul poate avea uneori și rol de catalizator al procesului de ionizare al gazului. E. de acest tip se pot obține pentru hidrogen, clor, oxigen etc. E. reversibili în raport cu ionii unor metale sînt și e. de specia a treia, formați dintr-un metal mai electropozitiv, în prezența a două săruri greu solubile cu anion comun acestui metal și unui alt metal mai puțin electropozitiv, de exemplu, e. $Zn/ZnC_2O_4, CaC_2O_4, Ca^{2+}$ indicator al ionilor Ca^{2+}.

b) E. *reversibili în raport cu ionii de hidrogen (electrozi indicatori de pH)*. Sînt cei mai utilizați e. în potențiometria directă și în titrările potențiometrice.

E. *de hidrogen*, simbolizat prin $Pt; H_2/H^{+}$ și bazat pe procesul reversibil:

$$H^{+} + e \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2,$$

Tabelul 6

Rețetă de fabricație pentru pastă Söderberg

Materia primă	Compoziția cantitativă %	Compoziția granulometrică mm
Antracit calcinat	20	6,5—15 3,6—6,5
	20	1,7—3,4 0,4—1,7
Cocs de petrol calcinat	60	0,072 0,072
Smoală de huilă	24—26	0,0—5

pentru care, relația lui Nernst se scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{H} + \frac{RT}{F} \ln \frac{aH^{+}}{\sqrt{P_{H_2}}} \qquad (3)$$

Soluția analizată este barbotată cu hidrogen gazos pînă la saturare. Presiunea parțială a hidrogenului în soluția saturată este dependentă de presiunea atmosferică (P) și de tensiunea de vapori (Ps) a soluției: $P_{H_2} = \varphi(P, Ps)$. Prin convenție, potențialul normal al e. de hidrogen (ε°_{H}) este considerat egal cu zero la orice temperatură și în orice mediu. Dependența potențialului de e de presiunea parțială a hidrogenului, care la rîndul său este dependentă de presiunea atmosferică, impune o corecție de presiune a măsurărilor de potențial:

$$\Delta\varepsilon = \frac{2{,}3026\ RT}{2F} \lg \frac{760}{p}$$

Corecția $\Delta\varepsilon$ este tabelată pentru presiuni atmosferice cuprinse între 720 și 775 mm Hg și temperaturi cuprinse între 0 și 95°C. În acest fel, toate măsurările cu e. de hidrogen sînt transformate la valorile de potențial corespunzătoare presiunii de 1 atm. În aceste condiții, relația (3) devine:

$$\varepsilon = 0{,}05916 \lg a_{H^+} = -0{,}05916\ pH$$

Pentru condițiile standard: $p = 1$ atm și $a_{H^+} = 1$, potențialul e. de hidrogen devine $\varepsilon = 0$. E. standard de hidrogen (sau e. normal de hidrogen) constituie e. primar de referință pentru măsurările de potențiale. Dat fiind acest aspect, în măsurările metrologice cu e. standard de hidrogen trebuie ținut seama și de faptul că hidrogenul necomportîndu-se ca un gaz ideal, presiunea parțială trebuie înlocuită cu fugacitatea. De asemenea, la saturarea soluției cu hidrogen se produce o suprasaturare prin presiunea necesară barbotării. Sînt deci necesare *corecții de fugacitate* și de *suprasaturare*, mai ales la presiuni și temperaturi ridicate. E. de hidrogen are avantajul unui răspuns riguros nernstian:

$$\frac{\Delta e}{\Delta pH} = -0{,}05916 \text{ (volți) (la 25°C)}$$

răspuns care se respectă pe toată gama normală de pH între 0 și 14. Suportul metalic al e. de hidrogen este o placă de platină sau de paladiu cu o suprafață de cca 1 cm², acoperită prin electroliză cu negru de platină sau negru de paladiu. Aceste acoperiri au rolul de catalizatori ai reacției de e., scurtînd timpul de atingere a echilibrului, după saturarea cu hidrogen gazos. Hidrogenul gazos care se barbotează în celula cu e. de hidrogen trebuie să fie foarte pur (lipsit de oxigen, dioxid de carbon, aer, vapori de apă).

E. *de stibiu — oxid de stibiu*, simbolizat prin Sb; Sb_2O_3/H^+ și bazat pe procesul electrodic:

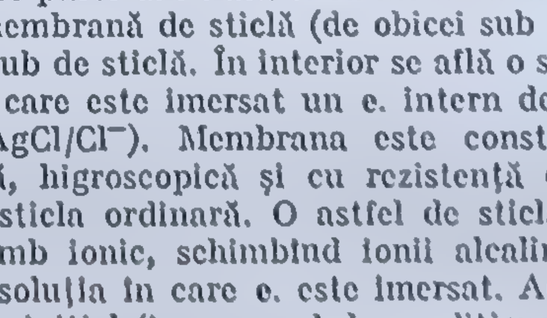
$$Sb_2O_3(S) + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Sb\ (S) + 3\ H_2O$$

pentru care relația lui Nernst se scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Sb;Sb_2O_3} + 0{,}059 \lg a_{H^+} = \varepsilon^{\circ}_{Sb;Sb_2O_3} - 0{,}059\ pH \quad \text{(la 25°C)}$$

Construcția acestui e. este extrem de simplă deoarece stibiul metalic se acoperă spontan în aer cu o peliculă de Sb_2O_3. Este utilizat în special în titrările pH-metrice. Și alte metale se comportă asemănător și pot constitui e. indicatori de pH. La unele metale, formarea peliculei de oxizi se realizează în regim termic controlat.

E. *de chinhidronă* este constituit dintr-o placă sau fir de platină (sau aur), imersat în soluția de analizat saturată cu chinhidronă (amestec izomolar de chinonă și hidrochinonă). Procesul de e.:



este un sistem de reacții de echilibru competitive (transfer simultan de electroni și protoni). Potențialul e., dat de primul echilibru, este dependent de pH. La pH < 9, expresia potențialului e. de chinhidronă, dedus pe baza mecanismului de mai sus, este:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + 0{,}059\ \lg a_{H^+} = \varepsilon^{\circ} - 0{,}059\ pH$$

E. nu funcționează normal la pH > 9 datorită disocierii totale a hidrochinonei. Are avantajul unei preparări ușoare dar dezavantajul impurificării probei cu chinhidronă. Este foarte mult folosit în laboratoarele de analize clinice.

E. *de sticlă* face parte din clasa e. cu membrană și este constituit dintr-o membrană de sticlă (de obicei sub formă sferică) sudată la un tub de sticlă. În interior se află o soluție tampon cu pH fix în care este imersat un e. intern de referință (de obicei Ag; $AgCl/Cl^-$). Membrana este constituită dintr-o sticlă specială, higroscopică și cu rezistență electrică mică în raport cu sticla ordinară. O astfel de sticlă are proprietatea de schimb ionic, schimbînd ionii alcalini cu ionii de hidrogen din soluția în care e. este imersat. Acest proces de schimb are loc inițial (în procesul de condiționare a membranei) pînă cînd suprafața membranei de sticlă se saturează cu ioni de hidrogen. În final, la suprafața membranei are loc procesul de schimb ionic:

$$(H^+)_w \rightleftarrows (H^+)_{sticlă} \qquad (4)$$

proces care dă naștere potențialului de membrană, exprimat prin:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_w}{(a_{H^+})_{sticlă}} \qquad (5)$$

Deoarece activitatea ionului de hidrogen la suprafața membranei de sticlă rămîne practic constantă după condiționare, relația (5) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ\prime} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_w \qquad (6)$$

Același proces se produce și pe suprafața interioară a membranei de sticlă, dar potențialul dezvoltat este constant deoarece fața interioară a membranei este în contact permanent cu o soluție cu *p*H fix. De asemenea potențialul e. intern de referință este constant. Considerînd ansamblul e. de sticlă:

E. intern de referință	Soluție internă cu *p*H fix	Membrană de sticlă	Soluție de analizat, $(a_{H^+})_w$

se poate scrie expresia potențialul de e., însumînd într-o constantă $\varepsilon^{0\prime\prime}$ toate potențialele și termenii constanți din lanțul electrochimic, sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ\prime\prime} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_w \qquad (7)$$

E. de sticlă nu are un răspuns nernstian, fapt care impune o etalonare înainte de utilizare. În urma etalonării care determină răspunsul e. la *p*H, relația (7) se poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ\prime\prime} + K \lg a_{H^+} = \varepsilon^{\circ\prime\prime} - K\, p\mathrm{H} \qquad (8)$$

Rezistența electrică a membranelor e. de sticlă este de ordinul 100—500 MΩ, la temperatura ambiantă. Din această cauză măsurările potențiometrice cu e. de sticlă se fac cu potențiometre electronice (*p*H-metre). Rezistența electrică a sticlei crescînd exponențial cu micșorarea temperaturii, măsurările la temperaturi mai mici de 10°C necesită o aparatură specială. În medii puternic acide ($p\mathrm{H} < 2$) și în soluții concentrate, e. de sticlă prezintă erori la măsurarea *p*H-ului datorate faptului că apa, care are un rol în procesul de schimb (4), hidratînd ionul de H^+, are o activitate diferită de unitate. În medii puternic alcaline ($p\mathrm{H} > 12$), e. de sticlă prezintă erori datorate prezenței ionilor alcalini (Na^+, K^+) care la concentrații mari participă la procesul de schimb ionic. În astfel de situații, potențialul de e. este dependent atît de activitatea ionilor de H^+ cît și de activitatea ionilor alcalini M^+, conform relației de tip Nicolsky:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ\prime\prime} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K_{H^+/M^+} \cdot a_{M^+}) \qquad (9)$$

Au fost realizate membrane din sticlă specială în care ionii de Na^+ și K^+ sînt înlocuiți cu ioni de Li^+ care dau rezultate superioare în soluții cu $p\mathrm{H} > 12$. Cu toate inconvenientele enumerate, e. de sticlă sînt larg utilizați în măsurările curente de *p*H datorită unor avantaje ca: răspuns rapid la *p*H, starea de echilibru atingîndu-se în cîteva secunde; nu necesită adăugarea unor substanțe în proba de analizat și deci nu impurifică proba; măsurările nu sînt influențate de agenții oxidanți sau reducători din soluție; permite măsurarea în soluții coloidale, în emulsii și suspensii etc. În ultimii ani, firmele specializate produc diverse tipuri de e. de sticlă destinați măsurărilor de *p*H la temperaturi scăzute și ridicate, la presiuni mari, e. de dimensiuni foarte mici pentru determinări în țesuturi biologice care pot merge pînă la nivel celular. Se realizează de asemenea e. de sticlă „combinați" care au încorporat într-un sistem unic și compact și e. de referință extern, fapt care ușurează în mod însemnat manipularea în măsurările curente. În țara noastră e. de sticlă de diferite tipuri sînt fabricați la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca.

E. *metal-complex* sînt e. de specia a doua constituiți dintr-un metal imersat într-o soluție care conține un complex al cationului metalului electrodic în prezența unui exces al ligandului acestui complex. Un astfel de e. este reversibil în raport cu ligandul complexului, putînd fi simbolizat prin:

$$M/ML_n,\ L$$

Potențialul de echilibru este dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{M/ML_n} + \frac{nRT}{zF} \ln a_L$$

Răspunsul e. la activitatea ligandului este multiplicat prin *n* (numărul de liganzi în complex). Se pot realiza pe această cale e. indicatori pentru un număr foarte mare de specii chimice (inclusiv molecule organice neîncărcate) care pot juca rol de ligand. Suportul metalic este de obicei de argint. E. metal-complex au fost realizați pentru prima dată în țara noastră la Catedra de Chimie analitică din Institutul Politehnic din București.

c) E. *reversibili în raport cu anionul unei sări greu solubile.* Sînt e. de specia a doua formați dintr-un metal acoperit cu o sare a sa greu solubilă și imersat într-o soluție care conține anionul sării greu solubile a metalului cu acest anion. Acești e. sînt utilizați atît ca e. indicatori de anioni cît și ca e. de referință în celulele potențiometrice. Utilizări largi au e. de argint-clorură de argint și mercur-calomel.

E. *de argint-clorură de argint*, simbolizat prin: $Ag;\ AgCl/Cl^-$, este reversibil în raport cu ionii de Cl^-. Procesul global de e.:

$$Ag(S) + Cl^+ \rightleftarrows AgCl(S) + e^-$$

conduce la expresia potențialul de e.:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Hg;AgCl} - 0{,}05916 \lg a_{Cl^-} \qquad \text{la (25°C)}$$

Prezența oxigenului în soluțiile acide provoacă reacția secundară:

$$2Ag + 2H^+ + 2Cl^- + \frac{1}{2} O_2 = 2AgCl + H_2O$$

care poate influența potențialul de e. prin micșorarea concentrației ionilor de Cl^-. Potențialul normal al e. de $Ag;\ AgCl/Cl^-$ are valoarea de 0,22234 V (la 25°C). E. de argint-clorură se confecționează ușor în laborator. Este constituit dintr-un fir de platină în spirală acoperit prin electroliză cu un strat de argint metalic care este apoi clorurat la suprafață tot prin electroliză dintr-o soluție de KCl. Stratul de argint se poate obține și prin descompunerea termică a oxidului de argint sau a oxalatului de argint.

E. *de mercur-calomel*, simbolizat prin: $Hg;\ Hg_2Cl_2/Cl^-$, este reversibil în raport cu ionii de Cl^-. Procesul global de e.:

$$2Hg(S) + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2(S) + 2e^-,$$

conduce la expresia potențialului de e.:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Hg;Hg_2C_2} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \qquad \text{(la 25°C)}$$

Potențialul normal $\varepsilon^{\circ}_{Hg;Hg_2Cl_2}$ are valoarea $-0{,}2678 \pm \pm 0{,}0005$ V la 25°C. Este constituit din mercur metalic în contact cu o pastă de calomel amestecat cu mercur metalic. Starea lichidă a mercurului face mai dificilă utilizarea e. de mercur-calomel ca e. indicator al ionilor de Cl^-, construcția sa fizică fiind inadecvată acestui scop. În schimb, este folosit pe scară largă ca e. de referință.

d) **E.** *cu membrană, ion-selectivi*, bazați pe potențialul care se stabilește la suprafața unei membrane solide sau lichide în contact cu o soluție care conține ionul, la care membrana e. este sensibilă. *P. G. Donnan* a pus în evidență un potențial de membrană la sisteme formate dintr-o membrană poroasă interpusă între două soluții dintre care una conținea o specie cu sarcină electrică și cu o masă moleculară mare și dimensiuni superioare diametrului porilor membranei. O serie de modele și teorii au fost mai mult sau mai puțin elaborate pentru a explica apariția potențialului de membrană, nici una neputînd încă să dea seama în totalitate de datele experimentale. În contrast cu aceste fapte, stadiul realizărilor practice în domeniul e. cu membrană este foarte avansat. Se realizează azi și se comercializează o gamă foarte largă de e. ioni-selectivi atît pentru cationi cît și pentru anioni. Constructiv, realizarea fizică a e. cu membrană este asemănătoare e. de sticlă, ei înșiși e. cu membrană, și corespunde schemei :

E. intern de referință	Soluție apoasă internă a unui ion *i* (concentrație fixă)	Membrană	Soluție apoasă a ionului *i* (soluție de analizat)

Pentru un astfel de sistem, expresia potențialului de e. este :

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \qquad (10)$$

în care ε° reprezintă suma tuturor potențialelor de-a lungul lanțului electrochimic (10) pînă la joncțiunea dintre suprafața exterioară a membranei cu soluția de analizat. Acest lanț electrochimic se realizează practic într-un dispozitiv compact, de obicei cu geometrie cilindrică, în care la partea inferioară se plasează membrana. Răspunsul e. cu membrană nu este decît rareori nernstian. Din această cauză ei trebuie etalonați înaintea utilizării în măsurările potențiometrice. Timpul de răspuns depinde de natura membranei și de concentrația ionului *i* în soluția de analizat.

Selectivitatea **e.** *cu membrană.* Deși **e.** cu membrană sînt denumiți și „e. ion-selectivi", de cele mai multe ori selectivitatea lor rămîne încă un deziderat. Cei mai mulți **e.** cu membrană răspund și în raport cu alți ioni prezenți în soluție, potențialul lor fiind dat de expresia :

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + K_{ij} \cdot a_j^{i/j}) \qquad (11)$$

Constantele de tip K_{ij} reprezintă din punct de vedere practic o mărime care permite să se aprecieze în ce măsură un ion *j* care interferă afectează potențialul de membrană și se numește *constantă de selectivitate*. Aceste constante permit alegerea e. potrivit pentru determinarea potențiometrică a unui ion într-o probă dată. E. cu cea mai bună selectivitate este cel cu membrană de LaF_3-monocristal, practic specific pentru anionul F^-. Singura interferență este aceea a ionului HO^-, dar se manifestă numai la concentrații foarte mici în F^- de ordinul de mărime 10^{-5} — 10^{-6} M.

E. enzimatici sînt **e.** cu membrană acoperită cu o peliculă care înglobează o enzimă și care prin acțiune catalitică provoacă o reacție enzimatică, conducînd la un produs de reacție față de care membrana e. este sensibilă. Astfel, de exemplu, dacă pe suprafața unei membrane sensibile la ionul NH_4^+, se fixează o peliculă aderentă dintr-un material adecvat impregnat cu *L*-aminoacidoxidază (L—AAO), e. răspunde la concentrația în soluție a unui aminoacid pe baza reacției :

$$RCHNH_3^+ \; COO^- + HOH + O_2 \xrightarrow{L\text{-AAO}} RCOCOO^- +$$

$$+ NH_4^+ + H_2O_2,$$

după care apa oxigenată reacționează neenzimatic cu α-cetoacidul :

$$RCOCOO^- + H_2O_2 \rightarrow RCOO^- + CO_2 + HOH.$$

Ionii de NH_4^+ formați în urma procesului enzimatic sînt indicați de electrodul cu membrană selectiv pentru acești ioni. Se realizează azi numeroși e. enzimatici pentru numeroase specii organice, multe de interes biologic. E. enzimatici au o mare selectivitate datorată selectivității însăși a procesului enzimatic. În ultimii ani se realizează e. cu membrană cu o mare selectivitate, bazați pe complecși cu liganzi macrociclici imobilizați pe suporturi polimerice. Pe această cale s-au realizat e. cu membrană indicatori și selectivi pentru cele mai variate specii chimice, mergînd de la ionii alcalini pînă la enantiomeri organici și anticorpi.

E. de referință sînt e. care în condiții experimentale determinate au un potențial constant și cunoscut și care împreună cu e. indicator formează celula electrochimică pentru măsurări potențiometrice. E. primar de referință este e. normal de hidrogen. :

$$Pt\,;\, H_2(P_{H_2} = 1\ \text{atm}) \,|\, H^+ \,(a_{H^+} = 1), \qquad (12)$$

pentru care expresia potențialului de e. (3) devine $\varepsilon_H = 0$. Alegerea e. normal de hidrogen drept e. primar de referință este datorată faptului că procesul de e. : $H^+ + e^- \rightleftarrows 1/2H_2$ implică cuplul redox de referință pentru constantele echilibrelor de oxido-reducere. Constanta redox a acestui cuplu :

$$K = \frac{[H^+]\,[e^-]}{p_{H_2}^{1/2}}$$

este considerată, prin convenție, ca fiind egală cu unitatea, iar de aici potențialul standard $\varepsilon^{\circ}_H = 0$. De asemenea, e. de hidrogen respectă riguros relația lui Nernst, răspunsul său la activitatea ionului de hidrogen fiind de 0,05916. Potențialul oricărui alt e. de referință (e. secundari de referință) se măsoară potențiometric în raport cu potențialul e. normal de hidrogen. Determinările cu e. normal de hidrogen fiind determinări de mare precizie, necesită o serie de corecții de mare finețe ale potențialului măsurat.

Corecția datorită comportării neideale a hidrogenului gazos, fapt care necesită înlocuirea presiunii parțiale (P_{H_2}) din relația (3) cu fugacitatea (P^*) hidrogenului gazos. Se definește astfel corecția de comportare neideală, prin :

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln P^*$$

în care fugacitatea P^* se calculează cu relația :

$$\ln P^* = \ln P + \frac{\beta P}{RT},$$

la presiunea de lucru P. Coeficientul β, care este funcție de temperatură, se calculează cu relația :

$$\beta = 17{,}42 - \frac{3{,}147 \cdot 10^2}{T} - \frac{2{,}111 \cdot 10^5}{T^2} \ [\mathrm{cm^2 \cdot mol^{-1}}]$$

Valorile corecțiilor Δ sînt tabelate și variază între $7{,}1 \cdot 10^{-3}$V la 0°C și $7{,}9 \cdot 10^{-6}$V la 100°C.

Corecția de suprapresiune (sau *efectul de adîncime*) este cauzată de excesul de presiune necesar barbotării hidrogenului gazos în celula potențiometrică, exces care conduce la o suprasaturare cu hidrogen a soluției. Această suprasaturare cu hidrogen corespunde la un exces virtual de presiune egal cu 0,43 din excesul real, ceea ce conduce la un factor de corecție care se aplică presiunii parțiale P_{H_2}:

$$P_{H_2} = P - P_S + \frac{\omega_1 h}{\omega_2},$$

în care : P — presiunea atmosferică ; P_S — tensiunea de vapori a soluției din celulă ; h — adîncimea imersării barbotorului de hidrogen în soluție ; ω_1 și ω_2 — două constante care depind de temperatură. Valorile constantelor ω_1 și ω_2 sînt tabelate pentru diferite temperaturi. Erorile de suprapresiune sînt de ordinul a $3 \cdot 10^{-5}$V la 95°C, la o valoare a lui $h = 50$ mm.

E. secundari de referință sînt e. cu potențial constant măsurat în prealabil în raport cu e. normal de hidrogen. E. substituie e. normal de hidrogen, prezentînd ușurință în manipulare. Alegerea e. secundari de referință se face de la caz la caz, în funcție de :

— gradul de reproductibilitate a e. în corelație cu precizia cerută măsurării ;

— coeficientul de variație a potențialului său cu temperatura ;

— tipul celulei electrochimice utilizate (cu sau fără joncțiune lichid-lichid) ;

— simetria celulei electrochimice, în unele determinări cu e. de sticlă sau e. cu membrană ion-selectivi. În general sînt utilizați ca e. secundari de referință : e. de Hg ; Hg_2Cl/Cl^- și cel de Ag : $AgCl/Cl^-$. În celulele fără joncțiune se folosește aproape exclusiv e. de argint-clorură de argint iar în celulele cu joncțiune aproape exclusiv e. de mercur-calomel. Pentru măsurările la temperaturi ridicate se folosește în ultimul timp e. de amalgam de taliu — clorură de taliu (I).

E. *de mercur-calomel*, ca e. secundar de referință, este folosit în celule cu joncțiune lichid-lichid, cînd se găsește imersat într-o soluție de KCl de concentrație : 0,1 N ; 1 N ; 3,5 N sau saturată. Potențialul său standard ε° se măsoară în prealabil în raport cu e. normal de hidrogen într-o celulă de tipul :

$$Pt ; H_2(P_{H_2} = 1 \text{ atm})/H^+(a_{H^+} = 1), Cl^-(a_{Cl^-} = 1)/Hg_2Cl_2 ; Hg$$

și are o valoare de $-0{,}2678 \pm 0{,}0005$V (la 25°C).
În celulele cu joncțiune intervine și potențialul de difuzie ε_d care se determină odată cu potențialul standard, într-o celulă de forma :

$$Pt ; H_2(P_{H_2} = 1 \text{ atm})/H^+(a_{H^+} = 1)//KCl\ (m)/Hg_2Cl_2 ; Hg$$

în care m la valori diferite, indicate în tabelul 1 în care se dau valorile $(\varepsilon^\circ + \varepsilon_d)$ la 25°C.

Tabelul 6

Valorile $(\varepsilon^0 + \varepsilon_d)$ pentru diferite tipuri de electrozi de calomel la 25°C

Tipul de electrod	0,1 N	1 N	3,5 N	saturat
$(\varepsilon^\circ + \varepsilon_d)$	0,337 V	0,284 V	0,250 V	0,245 V

E. de calomel sînt caracterizați printr-o polarizare foarte mică sub influența curentului electric. La cel de calomel saturat, densitatea maximă de curent care poate fi suportată de e. avînd rol de anod este de 15 $\mu A/cm^2$, putînd funcționa timp de 5 h sub acest curent, fără a se polariza. La folosirea lui în calitate de catod poate rezista la polarizare chiar mai bine decît în calitate de anod. Dependența potențialului standard de temperatură la e. de calomel este tabelată. Coeficientul de variație a potențialului standard cu temperatura este mai mare la e. de calomel saturat și se micșorează cu micșorarea concentrației în KCl. E. de calomel cu concentrații mici de KCl se folosesc pentru determinări la care temperatura nu este controlată riguros. E. de calomel saturat are însă avantajul de a avea un potențial de difuzie la joncțiunea lichid-lichid, mai mic.

E. *de argint-clorură de argint*, ca e. secundar de referință, este folosit mai mult în celule fără joncțiune și foarte rar în celule cu joncțiune. El are avantajul unei mai bune reproductibilități în comparație cu e. de calomel. Potențialul său standard ε° și suma $(\varepsilon^\circ + \varepsilon_d)$ se determină în raport cu e. normal de hidrogen, în celule asemănătoare cu cele indicate pentru aceste măsurări la e. de calomel. La 25°C, $\varepsilon^\circ_{Ag;AgCl} = 0{,}22234$ V, iar $(\varepsilon^\circ + \varepsilon_d) = 0{,}1992$V, pentru soluția de KCl saturată. Coeficientul de variație cu temperatura a potențialului standard este de același ordin de mărime cu cel al e. de calomel.

Alți e. secundari de referință. Asemănător e. de argint-clorură de argint se folosesc și alți e. de specia a doua în care AgCl se înlocuiește cu o altă halogenură sau pseudohalogenură greu solubilă de argint. E. *de argint-bromură de argint* cu $\varepsilon^\circ = 0{,}07106$ V la 25°C în medii mai puternic complexante pentru argint.

E. *de argint-iodură de argint* este de asemenea recomandat pentru medii complexante ca NH_3 și amine organice în care AgI este practic insolubilă. Alți e. secundari de referință sînt de asemenea utilizați, ca de exemplu : argint-tiocianat de argint ; argint—oxid de argint ; mercur—sulfat de mercur (I) ; mercur—acetat de mercur (I).

Bibl. : Oniciu L. ș.a., *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977, secț. 2 ; Yeager, E., Bockris, J. O'M., Conway, B. E., Sarangapani, S., eds., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1980, vol. 6, secț. 5—7.

ELECTRODEPUNEREA ȘI DIZOLVAREA METALELOR, tehnică de protecție anticorozivă a substratului și cuprinde : obținerea unor straturi decorative (atît pentru metale cît și pentru nemetale) ; metalizarea suprafețelor unor materiale plastice (electrodepunere neconvențională) ; conferirea unor proprietăți tehnologice pe care substratul nu le posedă ; realizarea de economii de metale prețioase, ale căror straturi subțiri îmbunătățesc și mențin un timp îndelungat caracteristicile substratului ș.a. Cercetările intense din ultimele decenii au permis cunoașterea mecanismului electrodepunerii, a proprietăților și a reproducerii unor proprietăți dorite ale depunerilor galvanice. Alături de depunerile catodice de metale și aliaje, deseori se recurge la „depunerea" anodică a unor straturi de oxizi, avînd proprietăți anticorozive (Al_2O_3, TiO_2, PbO_2 etc.) sau dielectrice, ceea ce permite utilizarea lor în calitate de condensatori

(Al_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5). Electrooxidarea Al, Ti, Pb ş.a. conduce şi la obţinerea unor materiale utilizabile ca anozi în reactoare electrochimice. Stratul de Al_2O_3 format pe aluminiu poate absorbi coloranţi şi aceasta permite utilizarea aluminiului, astfel prelucrat, în scopuri decorative. Impregnarea Al_2O_3 superficial cu diverse substanţe permite lipirea unor metale pe aluminiu, tehnică mult exploatată în diverse industrii, cum ar fi de exemplu cea aeronautică. Astăzi este larg răspîndită depunerea electrochimică sau chimică (utilizînd reducători) a unor metale sau aliaje, nu numai pe metale ci şi pe ceramică, masă plastică ş.a.; metoda se aplică şi la elaborarea circuitelor imprimate. În categoria depunerii unor nemetale se încadrează şi realizarea straturilor protectoare de cromat, fosfat sau oxalat de pe unele metale. Utilizată mai de mult în scopul de-a reproduce opere de artă sau la reproducerea discurilor muzicale, în variantă galvanoplastic, electrodepunerea metalelor s-a dezvoltat azi cuprinzînd domenii noi. Astfel, prin electrodepunere (electroformare) se fabrică piese avînd forme complicate, utilizate în tehnică şi a căror elaborare pe cale mecanică (strunjire ş.a.) este mult prea dificilă. Metale frecvent utilizate în acest scop sînt cuprul şi nichelul, iar ca exemple de asemenea piese se pot cita ajutajele rachetelor avînd încorporate circuite de răcire, ghizii de undă pentru înaltă frecvenţă, scule şi forme utilizate în industria de prelucrare a maselor plastice etc. Foliile de cupru, utilizate în circuitele imprimate se elaborează prin electrodepunere, în procedeu continuu. Electrodepunerea metalelor se efectuează, în principal, din soluţii apoase, dar există procedee bazate şi pe soluţii preparate cu solvenţi organici aprotici (în anii '60 depunerea aluminiului pentru industria electronică şi pentru fabricarea unor repere de precizie). Depunerile din topituri saline se aplică, de exemplu, pentru obţinerea unor straturi ductile de platină (pornind de la cianuri) şi de tantal (halogenuri). Dar băile cu topituri saline sînt foarte sensibile la umiditate, la prezenţa aerului, temperatura de lucru este ridicată şi în aceste condiţii metalele au tendinţa de-a cristaliza în formă dendritică sau ca pulbere microcristalină, făcîndu-le inapte pentru depunere. De aceea răspîndirea lor este restrînsă şi operaţia se efectuează în sectoare speciale. Depunerile din soluţiile apoase sînt limitate la metalele care au potenţialul de electrod mai nobil decît al hidrogenului; lor li se mai adaugă şi metalele pe care suprapotenţialul de descărcare a hidrogenului este mare, dar la acestea, deseori, se înregistrează şi descărcarea simultană a ionilor hidrogen. Nu se pot depune din soluţii apoase metalele uşoare (Al, Be, Mg), avînd bune proprietăţi anticorozive prin stratul de oxid superficial care se formează pe ele, şi metalele refractare (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo şi W). Cu toate limitările electrochimice, depunerea electrolitică a aliajelor permite obţinerea unor caracteristici dorite, greu sau imposibil de realizat pe alte căi. De exemplu, modificînd doar densitatea de curent, rezistenţa la tracţiune a unor aliaje de aur (Au—Co şi Au—Ni) se poate schimba cu un factor apropiat de 2; ridicarea temperaturii aceloraşi băi de la 20 la 50°C reduce tensiunile interne la tracţiune de aproape 10 ori. Din cauza aceloraşi limitări electrochimice, nu se pot depune filme de oţel inoxidabil sau aliaje Pd-Ag pentru contacte electrice, dar o serie de aliaje ce nu se pot obţine cu aceleaşi proprietăţi, se pot depune electrolitic. Printre ele, cu importanţă comercială, se menţionează alamele, bronzurile, aliajele Ni—Co, Pb—Sn, Sn—Zn, Ni—Sn, Cu—Sn—Zn şi o serie largă de aliaje de aur. Un tratament termic ulterior poate genera alierea unor metale depuse succesiv pe un substrat (bandă de oţel pe care s-a depus cupru şi apoi zinc); alierea este posibilă şi între metalul de bază şi altul depus galvanic. Sudura *in situ* se poate realiza prin suprapunerea unor structuri de Ag şi Cu la o grosime corespunzătoare eutecticului (70 Ag : 30 Cu) şi prin depunerea ulterioară la încălzire > 780°C; se obţine sudura şi în cele mai fine crevase, ceea ce prin sudură convenţională nu se obţine. Electrodepunerea diferă de electrometalurgie şi electrorafinare (rafinare electrolitică). La electrodepunere se urmăresc proprietăţile stratului depus şi puritatea este de importanţă secundară sau neglijabilă. De exemplu, aurul de 24 carate se obţine într-o baie cianurică, sub formă lucioasă, pe cînd aurul rafinat se obţine într-o baie de clorură, de înaltă puritate, avînd aspect spongios, dendritic, aderent la catod, dar avînd un conţinut în Au de 99,999%; mai mult, în băile utilizate la electrodepunere, sînt prezente o serie de adaosuri anorganice sau organice, avînd rol definit. Prin includerea unor compuşi moleculari, se pot influenţa proprietăţile metalelor electrodepuse; de exemplu, duritatea poate fi mărită de peste 300 de ori la Cu, de 200 de ori la argint, iar la Fe poate atinge 800 kp/mm^2. Fierul astfel obţinut egalează cromul în proprietăţi şi se poate utiliza la fabricarea unor subansambluri ale motoarelor cu ardere internă. Prin încorporarea unor filme sau filamente izolatoare rezistivitatea depozitului se poate mări pînă la 10^3 de ori în comparaţie cu metalul pur. Se constată şi modificări ale proprietăţilor chimice. Astfel, nichelul lucios care conţine sulf se corodează mai uşor decît depozitul de nichel semimat sau mat, liber de sulf. O rezistenţă anticorozivă excepţională se obţine prin suprapunerea a două straturi de nichel: cel de bază, semilucios, mai gros, neconţinînd compuşi cu sulf, şi altul mai subţire şi lucios, suprapus, avînd compuşi cu sulf şi grosimea doar 25—35% din cel de bază. Stratul semilucios are un potenţial de electrod mai pozitiv, fiind mai nobil decît stratul lucios, ceea ce oferă protecţie catodică (v. *Protecţie catodică*) eficientă stratului lucios. Tratamentul termic aplicat unor straturi electrodepuse induce proprietăţi deosebite. Astfel, argintul care conţine 3,5% citrat manifestă o scădere a rezistivităţii de la 10^3 la numai $4 \cdot 10^{-6}$ $\Omega \cdot$cm, după o călire la 110°C. Materialele nemetalice incluse în depozitul metalic cauzează modificări structurale profunde şi influenţa lor nu poate fi suprimată deoarece ele nu pot difuza în interstiţiile structurii metalice. Dacă incluziile nemetalice se elimină prin degajare gazoasă, metalul va manifesta porozitate şi băşicuţe. Adaosurile de luciu sau produşii lor de descompunere acţionează prin electrosorbţie pe catod; electrosorbţia fiind ireversibilă, compuşii sînt încorporaţi în depozit. Acest lucru nu se regăseşte la adaosurile de nivelare prezente în băile de la rafinarea electrolitică a metalelor (v. *Electrometalurgie*, *Electrorafinare*). La depunerile lucioase, influenţa structurii cristaline a metalului de bază nu depăşeşte 1—2 μm, astfel că dezvoltarea peste această grosime a stratului electrodepus poate fi dezordonată sau să prezinte o textură caracteristică, impusă de adaosul de luciu. Adaosurile de luciu tipice sînt inhibitori de cristalizare, care negativează potenţialul catodic. O caracteristică esenţială a băilor de galvanizare (v. *Galvanotehnică*) o constituie puterea de pătrundere a soluţiilor de electroliţi utilizate (putere de macro- şi micropătrundere). Macropătrunderea este determinată de distribuţia primară a curentului (v. *Galvanotehnică*) sau de intensitatea locală a cîmpului electric. Proprietăţile electrochimice ale sistemului cauzează modificarea distribuţiei primare către una secundară, dependentă de diverşi factori de polarizare. Deoarece pe protuberanţe polarizarea este redusă mai mult decît în adîncurile de pe suprafaţa catodului, polarizarea acţionează nivelant. Puterea de macropătrundere a electroliţilor se determină experimental, în celule de galvanizare mici (celulele Haring-Blum şi Hull). Electroliţii acizi, care conţin ioni hidrataţi în concentraţie mare, posedă putere de macropătrundere mai slabă decît electroliţii alcalini, unde ionii sînt angajaţi în complecşi şi se găsesc în concentraţie mai mică. Micropătrunderea se referă la profilul suprafeţei unde distribuţia primară a curentului nu are nici o influenţă. În acest caz, la densităţi de curent identice, doar transportul ionilor care se descarcă prin stratul de difuzie catodic este esenţial. De aceea, în băile concentrate în ioni care se depun puterea de micropătrundere e bună, deoarece variaţia concentraţiei ionilor e neînsemnată în stratul de difuzie şi deci polarizaţia de concentraţie este, şi ea, neînsemnată. Dimpotrivă, în electroliţii avînd concentraţia ionilor metalici mică, gradienţii de concentraţie sînt

(Al_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5). Electrooxidarea Al, Ti, Pb ş.a. conduce şi la obţinerea unor materiale utilizabile ca anozi în reactoare electrochimice. Stratul de Al_2O_3 format pe aluminiu poate absorbi coloranţi şi aceasta permite utilizarea aluminiului, astfel prelucrat, în scopuri decorative. Impregnarea Al_2O_3 superficial cu diverse substanţe permite lipirea unor metale pe aluminiu, tehnică mult exploatată în diverse industrii, cum ar fi de exemplu cea aeronautică. Astăzi este larg răspîndită depunerea electrochimică sau chimică (utilizînd reducători) a unor metale sau aliaje, nu numai pe metale ci şi pe ceramică, masă plastică ş.a.; metoda se aplică şi la elaborarea circuitelor imprimate. În categoria depunerii unor nemetale se încadrează şi realizarea straturilor protectoare de cromat, fosfat sau oxalat de pe unele metale. Utilizată mai de mult în scopul de-a reproduce opere de artă sau la reproducerea discurilor muzicale, în variantă galvanoplastie, electrodepunerea metalelor s-a dezvoltat azi cuprinzînd domenii noi. Astfel, prin electrodepunere (electroformare) se fabrică piese avînd forme complicate, utilizate în tehnică şi a căror elaborare pe cale mecanică (strunjire ş.a.) este mult prea dificilă. Metale frecvent utilizate în acest scop sînt cuprul şi nichelul, iar ca exemple de asemenea piese se pot cita ajutajele rachetelor avînd încorporate circuite de răcire, ghizii de undă pentru înaltă frecvenţă, scule şi forme utilizate în industria de prelucrare a maselor plastice etc. Foliile de cupru, utilizate în circuitele imprimate se elaborează prin electrodepunere, în procedeu continuu. Electrodepunerea metalelor se efectuează, în principal, din soluţii apoase, dar există procedee bazate şi pe soluţii preparate cu solvenţi organici aprotici (în anii '60 depunerea aluminiului pentru industria electronică şi pentru fabricarea unor repere de precizie). Depunerile din topituri saline se aplică, de exemplu, pentru obţinerea unor straturi ductile de platină (pornind de la cianuri) şi de tantal (halogenuri). Dar băile cu topituri saline sînt foarte sensibile la umiditate, la prezenţa aerului, temperatura de lucru este ridicată şi în aceste condiţii metalele au tendinţa de-a cristaliza în formă dendritică sau ca pulbere microcristalină, făcîndu-le inapte pentru depunere. De aceea răspîndirea lor este restrînsă şi operaţia se efectuează în sectoare speciale. Depunerile din soluţiile apoase sînt limitate la metalele care au potenţialul de electrod mai nobil decît al hidrogenului; lor li se mai adaugă şi metalele pe care suprapotenţialul de descărcare a hidrogenului este mare, dar la acestea, deseori, se înregistrează şi descărcarea simultană a ionilor hidrogen. Nu se pot depune din soluţii apoase metalele uşoare (Al, Be, Mg), avînd bune proprietăţi anticorozive prin stratul de oxid superficial care se formează pe ele, şi metalele refractare (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo şi W). Cu toate limitările electrochimice, depunerea electrolitică a aliajelor permite obţinerea unor caracteristici dorite, greu sau imposibil de realizat pe alte căi. De exemplu, modificînd doar densitatea de curent, rezistenţa la tracţiune a unor aliaje de aur (Au—Co şi Au—Ni) se poate schimba cu un factor apropiat de 2; ridicarea temperaturii aceloraşi băi de la 20 la 50°C reduce tensiunile interne la tracţiune de aproape 10 ori. Din cauza aceloraşi limitări electrochimice, nu se pot depune filme de oţel inoxidabil sau aliaje Pd-Ag pentru contacte electrice, dar o serie de aliaje ce nu se pot obţine cu aceleaşi proprietăţi, se pot depune electrolitic. Printre ele, cu importanţă comercială, se menţionează alamele, bronzurile, aliajele Ni—Co, Pb—Sn, Sn—Zn, Ni—Sn, Cu—Sn—Zn şi o serie largă de aliaje de aur. Un tratament termic ulterior poate genera alierea unor metale depuse succesiv pe un substrat (bandă de oţel pe care s-a depus cupru şi apoi zinc); alierea este posibilă şi între metalul de bază şi altul depus galvanic. Sudura *in situ* se poate realiza prin suprapunerea unor structuri de Ag şi Cu la o grosime corespunzătoare eutecticului (70 Ag : 30 Cu) şi prin depunerea ulterioară la încălzire > 780°C; se obţine sudura şi în cele mai fine crevase, ceea ce prin sudură convenţională nu se obţine. Electrodepunerea diferă de electrometalurgie şi electrorafinare (rafinare electrolitică). La electrodepunere se urmăresc proprietăţile stratului depus şi puritatea este de importanţă secundară sau neglijabilă. De exemplu, aurul de 24 carate se obţine într-o baie cianurică, sub formă lucioasă, pe cînd aurul rafinat se obţine într-o baie de clorură, de înaltă puritate, avînd aspect spongios, dendritic, aderent la catod, dar avînd un conţinut în Au de 99,999%; mai mult, în băile utilizate la electrodepunere, sînt prezente o serie de adaosuri anorganice sau organice, avînd rol definit. Prin includerea unor compuşi moleculari, se pot influenţa proprietăţile metalelor electrodepuse; de exemplu, duritatea poate fi mărită de peste 300 de ori la Cu, de 200 de ori la argint, iar la Fe poate atinge 800 kp/mm². Fierul astfel obţinut egalează cromul în proprietăţi şi se poate utiliza la fabricarea unor subansambluri ale motoarelor cu ardere internă. Prin încorporarea unor filme sau filamente izolatoare rezistivitatea depozitului se poate mări pînă la 10^3 de ori în comparaţie cu metalul pur. Se constată şi modificări ale proprietăţilor chimice. Astfel, nichelul lucios care conţine sulf se corodează mai uşor decît depozitul de nichel semimat sau mat, liber de sulf. O rezistenţă anticorozivă excepţională se obţine prin suprapunerea a două straturi de nichel: cel de bază, semilucios, mai gros, neconţinînd compuşi cu sulf, şi altul mai subţire şi lucios, suprapus, avînd compuşi cu sulf şi grosimea doar 25—35% din cel de bază. Stratul semilucios are un potenţial de electrod mai pozitiv, fiind mai nobil decît stratul lucios, ceea ce oferă protecţie catodică (v. *Protecţie catodică*) eficientă stratului lucios. Tratamentul termic aplicat unor straturi electrodepuse induce proprietăţi deosebite. Astfel, argintul care conţine 3,5% citrat manifestă o scădere a rezistivităţii de la 10^3 la numai $4 \cdot 10^{-6}$ Ω·cm, după o călire la 110°C. Materialele nemetalice incluse în depozitul metalic cauzează modificări structurale profunde şi influenţa lor nu poate fi suprimată deoarece ele nu pot difuza în interstiţiile structurii metalice. Dacă incluziile nemetalice se elimină prin degajare gazoasă, metalul va manifesta porozităţi şi băşicuţe. Adaosurile de luciu sau produşii lor de descompunere acţionează prin electrosorbţie pe catod; electrosorbţia fiind ireversibilă, compuşii sînt încorporaţi în depozit. Acest lucru nu se regăseşte la adaosurile de nivelare prezente în băile de la rafinarea electrolitică a metalelor (v. *Electrometalurgie*, *Electrorafinare*). La depunerile lucioase, influenţa structurii cristaline a metalului de bază nu depăşeşte 1—2 μm, astfel că dezvoltarea peste această grosime a stratului electrodepus poate fi dezordonată sau să prezinte o textură caracteristică, impusă de adaosul de luciu. Adaosurile de luciu tipice sînt inhibitori de cristalizare, care negativează potenţialul catodic. O caracteristică esenţială a băilor de galvanizare (v. *Galvanotehnică*) o constituie puterea de pătrundere a soluţiilor de electroliţi utilizate (putere de macro- şi micropătrundere). Macropătrunderea este determinată de distribuţia primară a curentului (v. *Galvanotehnică*) sau de intensitatea locală a cîmpului electric. Proprietăţile electrochimice ale sistemului cauzează modificarea distribuţiei primare către una secundară, dependentă de diverşi factori de polarizare. Deoarece pe protuberanţe polarizarea este redusă mai mult decît în adîncurile de pe suprafaţa catodului, polarizarea acţionează nivelant. Puterea de macropătrundere a electroliţilor se determină experimental, în celule de galvanizare mici (celulele Haring-Blum şi Hull). Electroliţii acizi, care conţin ioni hidrataţi în concentraţie mare, posedă putere de macropătrundere mai slabă decît electroliţii alcalini, unde ionii sînt angajaţi în complecşi şi se găsesc în concentraţie mai mică. Micropătrunderea se referă la profilul suprafeţei unde distribuţia primară a curentului nu are nici o influenţă. În acest caz, la densităţi de curent identice, doar transportul ionilor care se descarcă prin stratul de difuzie catodic este esenţial. De aceea, în băile concentrate în ioni care se depun puterea de micropătrundere e bună, deoarece variaţia concentraţiei ionilor e neînsemnată în stratul de difuzie şi deci polarizaţia de concentraţie este, şi ea, neînsemnată. Dimpotrivă, în electroliţii avînd concentraţia ionilor metalici mică, gradienţii de concentraţie sînt

semnificativi, polarizaţia (suprapotenţialul) de concentraţie devine mare şi, în consecinţă, densitatea de curent şi viteza de creştere scad; puterea de micropătrundere e slabă. Deci o putere de macropătrundere bună se asociază cu o micropătrundere slabă. Factorii care stimulează transportul ionilor (care se depun) prin stratul de difuzie (agitarea soluţiei, temperatura) vor îmbunătăţi micropătrunderea, în detrimentul macropătrunderii. De exemplu, în băile de argintare, micropătrunderea depinde puternic de concentraţia ionilor CN^-; la concentraţii mici micropătrunderea este bună, dar la concentraţii mari este slabă. Aceasta, pentru că în cazul întîi descărcarea are loc pornind de la molecula AgCN sau direct de la ionul Ag^+_{aq}, provenind de la AgCN, prin disociere, pe cînd în cel de-al doilea, sursa de Ag^+ este complexul $Ag(CN)_2$. Aceste fapte trebuie luate în consideraţie la punerea în acord a formei pe care o are piesa pe care are loc depunerea, cu puterea de pătrundere. Un alt efect important la electrodepunerea metalelor îl constituie efectul de nivelare obţinut prin adaos de substanţe organice (nivelatoare). El depinde de grosimea stratului de difuzie: pe vîrfuri, acesta e mai subţire şi deci alimentarea cu substanţe nivelatoare este mai rapidă decît în adînciturі, în care stratul de difuzie e mai gros (v. *Strat de difuzie*; *Densitate de curent limită*). O concentraţie mare de agent de nivelare pe vîrfuri determină creşterea polarizării şi deci micşorarea densităţii de curent, deplasînd densităţile de curent mari spre adînciturі. Rezultatul final îl constituie nivelarea. La electrodepunere se uzează deseori de efectul prezenţei agenţilor complecsogeni. Formarea complecşilor se soldează cu modificarea potenţialelor de descărcare a ionilor şi astfel devine posibilă depunerea simultană a două sau a mai multor specii ionice (aliaje). Tot prin depunere simultană, dar de astă-dată a unor ioni metalici, cu particule solide, aflate în suspensie, este posibilă elaborarea aliajelor consolidate prin difuzie. Astfel se obţin straturi foarte rezistente la uzură ($Ni^{2+} + Al_2O_3$) sau acoperiri pentru cabluri supraconductoare ($Cu^{2+} + Nb_3Ge$, Al) sau roţi de polizor (Ni^{2+} sau $Zn^{2+} + Sn^{2+}$ împreună cu pulbere de diamant).

Electrocristalizarea constituie o fază esenţială în electrodepunerea metalelor şi prezintă aspecte legate de termodinamica dezvoltării fazei noi cristaline şi cinetica transferului de sarcină şi a transportului de masă prin stratul dublu interfacial, catodic. Încorporarea atomilor în reţeaua cristalină şi deci dezvoltarea cristalelor depinde de proprietăţile cristalografice ale suprafeţei care se dezvoltă. Spre deosebire de cristalul aflat în echilibru şi ale cărui feţe netede în condiţii obişnuite posedă energie liberă superficială minimă (feţe singulare), la temperaturi ridicate, din cauza agitaţiei termice, feţele cristaline manifestă rugozitate. Aceasta se datorează adatomilor (v. *Adatom*), clusterilor superficiali, bi- sau poliatomici, vacanţelor, treptelor, colţurilor în trepte şi altor neregularităţi (v. fig. 1). Rugozitatea superficială devine apreciabilă numai deasupra unei temperaturi critice (de rugozitate, T_r). De exemplu, prin calculul teoretic, pentru reţeaua cubică $T_r = 0{,}6\ \psi_1 K$, unde ψ_1 reprezintă energia de legătură dintre 2 atomi învecinaţi; T_r calculat se situează aproape sau peste temperatura de topire, dar în realitate este cu puţin inferioară acesteia; la temperatura ordinară se manifestă un grad de rugozitate mic. Dintre diversele surse de rugozitate, poziţia de colţ în treaptă sau de semicristal (Kossel şi Strauski, 5, fig. 1) are un rol deosebit în definirea condiţiilor de echilibru, indiferent că este vorba de presiunea de vapori, potenţialul de electrod sau altă mărime. Relevant pentru această poziţie este faptul că prin cheltuirea unei energii de disociere Φ_i reuşeşte îndepărtarea unui astfel de atom dar configuraţia iniţială nu se modifică şi îndepărtarea (disocierea) atomului următor din aceeaşi poziţie va necesita aceeaşi energie Φ_i; un cristal uriaş poate fi dezintegrat (prin sublimare sau dizolvare) prin îndepărtarea succesivă a atomilor din poziţii de semicristal. Energia de sublimare sau de disociere, ΔG_s, devine egală cu $N\Phi_i$ (unde N este numărul total de atomi), deoarece energia atomilor

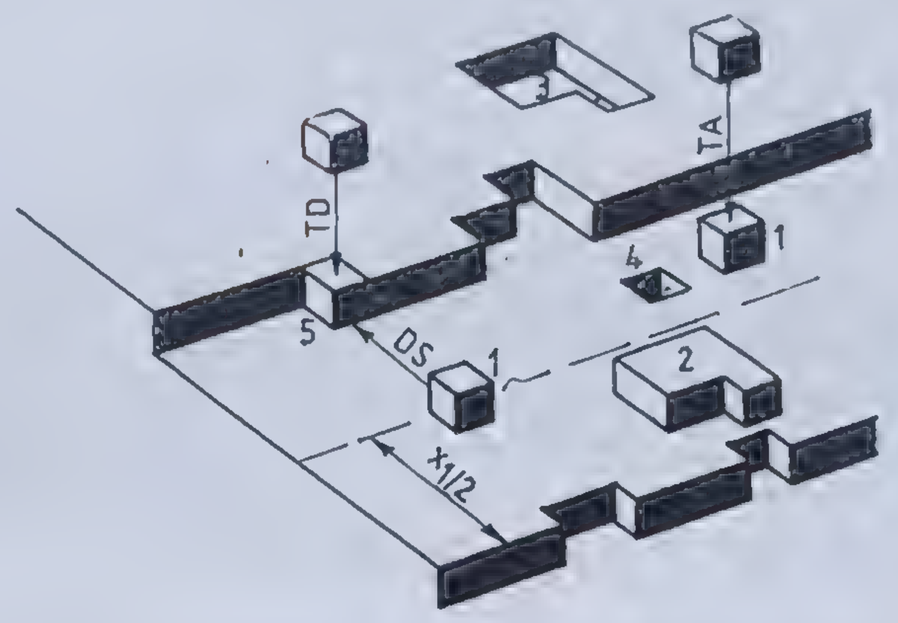


Fig. 1. Structura unei feţe cristaline:
1 — adatom; 2 — cluster de adatomi; 3 — clusteri de vacanţe; 4 — vacanţă; 5 — atom semicristal (poziţie de colţ în treaptă); TD — transfer direct în poziţie de colţ în treaptă; TA — transfer spre adatom; DS — difuzie superficială; $x_{1/2}$ — semilăţime a treptei.

aflaţi la limita cristalului este nesemnificativă. Schimbul atomilor de semicristal între faza cristalină şi cea de vapori/lichid ambiantă poate servi la definirea echilibrului, deoarece în joc intră aceeaşi entalpie liberă ca şi entalpia liberă de dezintegrare a cristalului, ambele egale cu potenţialul chimic al fazei cristaline. Consideraţiile referitoare la sublimare nu se pot extrapola simplu la electrocristalizare, deoarece energiile de disociere la sublimare ($\Phi_i = \Delta G_s/N$) şi la atomul de metal, de exemplu, din cristalul cubic al metalului ($\Phi_i = 6\ \psi_1$) nu sînt egale, iar la electrocristalizare mai sînt prezente interacţiuni de tip ion-solvent şi cele apărute la transferul de sarcină de-a curmezişul stratului dublu de la interfaţa metal/soluţie. Frecvenţa de depunere ν_{dep} sau de dizolvare ν_{diz} a atomilor pe sau de pe un centru i aflat pe suprafaţa cristalului depinde de energia de activare corespunzătoare $\Delta G^{\neq}$ şi de potenţialul de electrod ε (Kaişev):

$$\nu_{dep} = p_i\, c\, \exp(-\Delta G^{\neq}_{dep,i}/kt) \exp(-\beta z e_0 \varepsilon/kt) \qquad (1)$$

şi

$$\nu_{diz} = q_i \exp(-\Delta G^{\neq}_{diz,i}/kT) \exp[(1-\beta) z e_0 \varepsilon/kT]; \qquad (2)$$

unde p_i şi q_i sînt constante, iar c — concentraţia. Energiile de activare $\Delta G^{\neq}_{dep}$ şi $\Delta G^{\neq}_{diz}$ se referă la o concentraţie standard. Acestea sînt legate de energia de transfer a atomului din centrul oarecare i spre soluţie:

$$-\Delta G^{\neq}_{dep,k} - \Delta G^{\neq}_{diz,i} = \Phi^{\neq}_{i,s}. \qquad (3)$$

La potenţialul de echilibru ε_e cele două frecvenţe sînt egale şi după logaritmarea relaţiilor (1) şi (2) şi ordonare, rezultă:

$$z e_0 \varepsilon_e = \Phi_{k,s} + kT \ln(p_i/q_i) + kT \ln c. \qquad (4)$$

Ecuaţia (4) corelează potenţialul de echilibru cu energia de disociere a atomilor, $\Phi_{k,s}$. Dar, la electrocristalizare, energia $\Phi_{k,s}$ nu se poate obţine din energia de sublimare sau din energia de legătură ψ_1, deoarece trebuie considerate şi energii suplimentare, asociate cu ionizarea, hidratarea ş.a. Considerînd faţa /100/ a unui cristal în sistemul cubic *fc* şi luînd în considerare interacţiunile de la limita interfazică solid/lichid, se poate calcula densitatea de atomi aflaţi în poziţie

de colţ în treaptă (semicristal) (fig. 1). Pornind de la energia superficială specifică σ sau energia specifică în muchea treptei, σ_m, se obţin valori rezonabile pentru ψ_1:

$$\sigma_m a = \psi_1/2 - 2kT \exp(-\psi_1/kT), \quad (5)$$

unde a este diametrul atomic. Pe această cale se include în ψ_1 şi o parte a energiei de hidratare a atomilor superficiali (Conway şi Bockris). De exemplu, în soluţie de $AgNO_3$ 6 M, la 318 K şi $\sigma_m = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$ J · cm^{-1}, s-a găsit $\psi_1 = 1{,}52 \cdot 10^{-23}$ J/legătură. Cu valoarea $a = 2{,}88 \cdot 10^{-8}$ cm, se găseşte că tot al patrulea atom este în poziţie de semicristal. Concentraţia atomilor adsorbiţi la interfaţă, C_{ads}, depinde de densitatea atomică superficială n_0, de entalpia de desorbţie Φ_{ads} a unui adatom şi de potenţialul de electrod ε:

$$C_{ads} = n_0/N \cdot p_{ads}/q_{ads}\, c \exp(\Phi_{ads}/kT) \exp(-ze_0\, \varepsilon/kT), \quad (6)$$

unde c este concentraţia de volum a ionilor care se depun. La echilibru (ε_e, cînd $i_c = i_a = i_0$), $c_{ads} = c^0_{ads}$, mărime constantă. Durata menţinerii pe suprafaţă a adatomului, τ_r, la orice potenţial, atunci cînd viteza de depunere a egalat-o pe cea de dizolvare:

$$\tau_r = c_{ads}\, z\, \mathcal{F}/i_{a,ads} = c_{ads} z\, \mathcal{F}/i_{c,ads} \quad (7)$$

iar la potenţialul de echilibru:

$$\tau_e = c^0_{ads} z\, \mathcal{F}/i_{0,ads}. \quad (8)$$

În timpul existenţei lor adatomii migrează la întîmplare pe suprafaţa catodului, înregistrînd un parcurs mediu λ, a cărei valoare, la pătrat, este:

$$\lambda_s^2 = D_s\tau_r = (z\, \mathcal{F}\, c_{ads}/i_{0,ads}) D_s \exp[(1-\beta) z\, e_0\eta/kT], \quad (9)$$

unde D_s este coeficientul de difuzie superficială, iar $\eta = \varepsilon - \varepsilon$ suprapotenţialul (v. *Suprapotenţial*). La potenţialul de echilibru:

$$\lambda_s^0 = (z\, \mathcal{F}\, c^0_{ads}\, D_s/i_{0,ads})^{1/2} \quad (10)$$

Modificarea potenţialului ε sub valoarea de echilibru ε_e va accelera depunerea şi, deci, concentraţia c_{ads} depăşeşte c^0_{ads}, pînă cînd viteza reacţiei opuse $i_{a,ads}$, crescînd şi ea cu c, va echilibra $i_{c,ads}$ (regim staţionar).
La $i_{a,ads} = i_{c,ads}$, rezultă:

$$c_{ads} = c^0_{ads} \exp(-Ze_0\eta/kT). \quad (11)$$

La distanţe $x > \lambda_s$, diferenţa de concentraţie $c_{ads} - c^0_{ads}$ va stimula un flux difuziv:

$$D_s(c_{ads} - c^0_{ads})/\lambda_s \quad (12)$$

al adatomilor spre treaptă, unde ei vor fi încorporaţi în reţeaua cristalină. Viteza de propagare v_{DS} a treptelor este:

$$v_{DS} = (2\, i_{0,ads}\lambda_s/q_{mon})\, V(\eta), \quad (13)$$

unde q_{mon} este cantitatea de electricitate necesară pentru completarea unui strat monoatomic şi:

$$V(\eta) = \exp[(1-\beta)\, ze_0\eta/kT] - \exp(-\beta ze_0\eta/kT). \quad (14)$$

Dacă $ze_0\eta/kT \ll 1$,

$$V(\eta) = ze_0\eta/kT. \quad (15)$$

O parte a atomilor încorporaţi în reţea are loc prin transfer direct (TD) din soluţie (fig. 1), viteza reacţiei fiind determinată de frecvenţele de depunere şi de dizolvare exprimate de ecuaţiile (1) şi (2). Viteza v_{TD} de propagare prin transfer direct este:

$$v_{TD} = \frac{i_{0,tr}\delta}{q_{mon}}\, V(\eta) \quad (16)$$

unde $i_{0,tr}$ este densitatea de curent de schimb pentru atomii fixaţi în treaptă, iar δ — lărgimea şirului atomic care s-a adăugat treptei. Dacă $i_{0,ads} \simeq i_{0,tr}$, λ_s/δ cauzează o contribuţie mai pronunţată a difuziei superficiale. Problema difuziei superficiale a adatomilor poate fi abordată prin rezolvarea legilor lui Fick, sistemul de ecuaţii obţinut avînd, deocamdată, doar soluţie potenţiostatică. Densitatea de curent i pe treptele ce se dezvoltă se calculează în funcţie de mecanismul care predomină:

$$i = i_{0,ads}\, V(\eta)\lambda_s/x_{\frac{1}{2}}\, \mathrm{tgh}(x_{\frac{1}{2}}/\lambda_s) \quad (17)$$

(mecanism prin difuzie superficială) sau:

$$i = i_{0,tr}\delta L_s\, V(\eta) \quad (18)$$

dacă mecanismul este prin transfer direct; L_s reprezintă densitatea treptelor ($1/2x_{\frac{1}{2}}$). Din ecuaţiile (17) şi (18) reiese dependenţa densităţii de curent (a vitezei de creştere) de densitatea treptelor (morfologia suprafeţei). La densităţi mari de trepte sau de poziţii favorabile pentru creştere ($\lambda_s \gg x_{\frac{1}{2}}$) se regăseşte legea de creştere din metal lichid (relaţie Butler-Volmer). Condiţii speciale de creştere se înregistrează pe feţele singulare, lipsite de defecte. Pe acestea singura cale de creştere a cristalelor o constituie formarea de clusteri bidimensionali de adatomi (nucleaţie 2D). În realitate, cristalele lipsite de defecte sînt foarte rare şi cele cu defecte de diverse tipuri, mult mai dese. Pe acestea din urmă există numeroase centre de dezvoltare (creştere).

Dezvoltarea cristalelor perfecte. Pe feţele cristalelor perfecte stabilizarea adatomilor se realizează prin asocierea în clusteri, care reprezintă nuclee pentru dezvoltarea ulterioară a cristalului. Entalpia liberă $\Delta G(N)$ de formare a unui cluster alcătuit din N atomi este:

$$\Delta G(N) = -N z e_0\eta_c + \Phi(N), \quad (19)$$

unde termenul întîi al membrului drept reprezintă contribuţia la transferul a N atomi prin stratul dublu catodic, în condiţii de suprapotenţial, $\eta = \varepsilon_e - \varepsilon$, iar cel de-al doilea exprimă creşterea energiei superficiale prin formarea clusterului (formarea muchiei clusterului). Deci $\Phi(N) = \sigma P$, unde P este perimetrul clusterului, iar σ (J · cm^{-1}) — energia de muchie specifică. $\Delta G(N)$ variază cu N, trecînd printr-un maxim, corespunzător dimensiunii nucleului critic. Viteza de formare a nucleelor bidimensionale depinde de numărul nucleelor critice:

$$v = k_1 \exp(-\Delta G_c/kT), \quad (20)$$

unde ΔG_c reprezintă derivata $\partial\Delta G(N)/\partial N$, iar termenul preexponenţial k_1 conţine un factor Γ (care exprimă epuizarea nucleelor (din cauza creşterii lor) şi altul, ω_c, legat de probabilitatea ca un adatom să se unească cu nucleul critic. Deci $k_1 = n_0\Gamma\omega_c$, unde n_0 este densitatea atomică superficială. Variaţia $v - \eta_c$ este reprezentată în fig. 2. După aplicarea pulsului de nucleaţie, se înregistrează un curent, ceea ce arată formarea nucleelor. Densitatea de curent creşte (iniţial) liniar cu timpul, atinge un maxim şi se anulează după cîteva secunde. Integrala curent-timp permite calculul cantităţi de electricitate pentru depunerea stratului monoatomici.

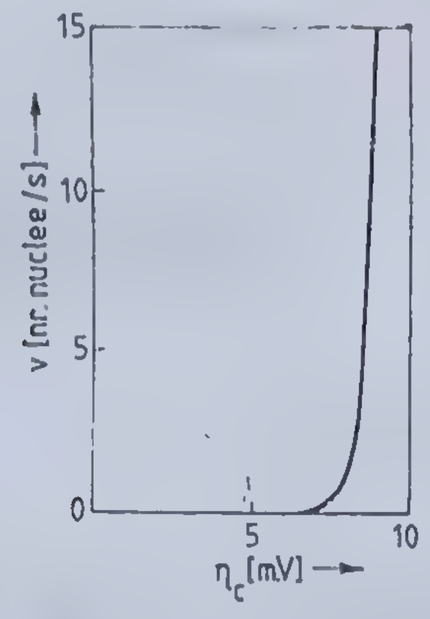


Fig. 2. Dependenţa vitezei de nucleaţie de suprapotenţialul catodic la 318 K, pe faţa [100] a Ag; $k_1 = 10^{13}s^{-1}\cdot cm^{-2}$, $\sigma = 2\cdot 10^{-13}J\cdot cm^{-1}$.

Dependenţa iniţială a densităţii de curent de timp se exprimă prin ecuaţia:

$$i = q_{mon}\, 2bv_{tr}^2\, t, \qquad (21)$$

unde q_{mon} este cantitatea de electricitate raportată la unitatea de suprafaţă, consumată pentru depunerea unui strat monoatomic, b — un coeficient care depinde de forma geometrică a secţiunii adatomului (= π pentru cerc, = 4 pentru cub), iar v_{tr} — viteza de deplasare a treptei. Din panta curbei $i - t$ se poate determina v_{tr}, dacă se ştie valoarea lui b. Cunoscînd forma şi orientarea treptelor care se propagă, s-a putut calcula valoarea exactă a constantei de viteză de propagare pentru trepte monoatomice, pe feţele [100] şi [111] ale macrocristalului de argint ($k = 1{,}00 \pm 0{,}05$ cm · $\cdot s^{-1}\cdot V^{-1}$). La valori mai mari ale lui η, şi la pulsuri mai lungi, se propagă trepte formate din mai multe straturi atomice şi viteza lor de propagare poate fi independentă de înălţimea h_{tr} a treptei, dacă $h_{tr} \leqslant 5-10$ nm. Măsurătorile au arătat că rolul difuziei superficiale este secundar în aceste cazuri. O suprafaţă catodică lipsită de neregularităţi constituie şi un electrod ideal polarizabil, în intervalul cuprins între ε_e şi ε, ce corespunde pragului de nucleaţie. Măsurători de impedanţă şi galvanostatice de tranziţie au permis determinarea capacităţii stratului dublu C_{sd} şi a pseudocapacităţii de adsorbţie C_{ads}($C_{sd} = 30\ \mu F\cdot cm^{-2}$; $C_{ads} = 10-20$ $\mu\cdot F\cdot cm^{-2}$, pe argint — faţa cubică). Cinetica depunerii pe feţele cristalului perfect este determinată de viteza de nucleaţie v şi de viteza de propagare v_{tr} a elementelor structurale astfel formate, pe suprafaţa plană. În funcţie de valorile celor două viteze, se disting două mecanisme diferite: creştere strat cu strat (a) sau creştere multistrat — multinucleară (b). În cazul (a) timpul de nucleaţie $\tau_n \gg \tau_{pr}$(τ_{pr} este timpul de propagare a stratului monoatomic); aici, fiecare strat are la origine un nucleu. Densitatea de curent medie i valorează:

$$i = v\, S\, q_{mon}, \qquad (22)$$

unde S reprezintă aria superficială. Pe măsură ce suprapotenţialul creşte, viteza de nucleaţie v creşte mult mai repede decît timpul mediu de nucleaţie $\bar{\tau}_n$ şi, deci, $\bar{\tau}_n \ll \tau_{pr}$. Depunerea fiecărui strat are la origine un mare număr de nuclee şi cinetica depunerii este determinată atît de v cît şi de v_{tr}. Dar deoarece nucleaţia are loc permanent cu viteză mare, pe straturi se vor forma nuclee noi, înainte ca acestea să se fi dezvoltat în întregime (pînă la limitele feţei cristalului). În aceste condiţii se creează posibilitatea creşterii multinuclear — multistratice. Variaţia densitate de curent i — timp t, în regim de tranziţie, înregistrează cîteva oscilaţii, după care se stabilizează la o valoare i_∞, exprimată de relaţia:

$$i_\infty = q_{mon}\beta(b\ v\ v_{tr}^2)^{1/3} \qquad (23)$$

unde β este o constantă apropiată de unitate, dar variind (în limite restrînse) de la o teorie la alta.

Dezvoltarea cristalelor prin dislocare în spirală. Cristalul perfect, avînd feţe plane, nu se întîlneşte în natură; el rezultă pe cale sintetică, prin procedee laborioase. Cristalele reale prezintă defecte, cel mai important dintre ele fiind dislocarea în spirală (Frank, 1949). Treptele se dezvoltă helicoidal şi îşi au originea în zona unde linia de dislocare în spirală intersectează faţa cristalului (Burton, Cubrera, Frank) (fig. 3).

Fig. 3. Dislocarea în spirală.

Graţie naturii şi originii sale, spirala care se propagă nu dispare niciodată şi oferă locuri de creştere în număr suficient, chiar la suprapotenţiale coborîte. O nucleaţie 2D nu este exclusă, în anumite condiţii (la viteze de creştere mari), dar ea nu este necesară. Procesul de creştere în prezenţa dislocării în spirală se caracterizează prin vectorul lui Burger şi perioada de rotaţie T_r a creşterii spirale. În regim staţionar, cînd forma spiralei nu se modifică în timp, densitatea de curent i valorează:

$$i = q_{mon}\nu T_r^{-1} \qquad (24)$$

unde ν reprezintă înălţimea treptei spirale, în unităţi de strat monoatomic, şi este corelată cu valoarea şi direcţia vectorului lui Burger. Reciproca perioadei T_r(T_r^{-1}) dă frecvenţa de generare a straturilor noi. Dacă pe suprafaţă acţionează mai multe spirale, densitatea de curent se obţine prin însumarea contribuţiilor datorate spiralelor individuale. În regim staţionar, $\nu\cdot T_r^{-1}$, care exprimă viteza normală de creştere, în unităţi de monostrat, trebuie să fie constantă pentru toate spiralele, contribuţiile acestora fiind proporţionale cu suprafaţa pe care acţionează. Suprafaţa medie de acţiune a fiecărei spirale este invers proporţională cu numărul de dislocări, astfel că, în regim staţionar, i devine independent de dislocările în spirală ce intersectează suprafaţa feţei care se dezvoltă. Ecuaţia de bază a creşterii spirale

exprimă dependenţa vitezei de propagare a treptei de raza de curbură (cazul izotropic) sau de lungimea ei (cazul anizotropic). Situaţia se complică atunci cînd două sau mai multe dislocări acţionează simultan. Diverse cazuri se oferă, în funcţie de distanţele dintre centrele de dislocare, semnele vectorilor Burger etc. Deseori, în fenomenul de electrocristalizare se disting forme piramidale, alături de cele spirale. Vectori Burger de valoare ridicată şi perioade de rotaţie diferite cauzează un relief complex al cristalului. Variaţii ale dislocării, modificări locale ale suprapotenţialului ş.a., generează schimbări bruşte ale reliefului suprafeţei. Morfologia depozitului catodic este strîns legată de densitatea de curent i şi de suprapotenţialul catodic η. Legătura dintre acestea, la valori mici ale lui η, se exprimă prin ecuaţia :

$$i = (\nu q_{m\ n}^2/19\ \sigma_m) v \eta, \qquad (25$$

unde v se identifică cu v_{DS} în cazul difuziei superficiale (ec. (13)), sau cu v_{TD}, în cazul transferului direct (ec. (16)) ; v se poate determina şi experimental. Deoarece, la valori mici de suprapotenţial, v este direct proporţional cu η, rezultă că, în acest domeniu, i este direct proporţional cu η^2, ceea ce s-a verificat experimental. Modificarea suprapotenţialului cauzează modificarea înclinaţiilor pe care le au feţele piramidelor ce se formează. Verificarea teoriei despre creşterea spirală permite creşterea de cristale avînd un profil regulat, la o valoare dată a suprapotenţialului. S-a găsit (Vitanov ş.a.) că densitatea de curent este puternic influenţată de profilul suprafeţei, fiind proporţională cu densitatea treptelor. Cinetica de nucleaţie, formele şi vitezele de creştere a nucleelor au, deseori, un efect dominant asupra cineticii de electrodepunere. Cristalul este în echilibru cînd el posedă energia superficială totală $\Phi = \Sigma S_i \sigma_i$ minimă, pentru un volum dat. S_i reprezintă aria superficială a feţei i, avînd tensiunea superficială σ_i. Dacă însă cristalul este în contact cu substratul catodic prin suprafaţa S^* avînd tensiunea interfacială σ_j^*, energia superficială totală devine :

$$\Phi = S_j^*(\sigma_j^* - \sigma_{sub}) + \Sigma S\ \sigma_i = \min, \quad \text{la } V \text{ const.} \qquad (26)$$

unde σ_{sub} se referă la interfaţa substrat/soluţie, avînd aceeaşi arie superficială S_j^* şi care dispare în urma fixării cristalului pe substratul catodic. Introducînd energia superficială de adeziune β ($J \cdot cm^{-2}$), Kaişev defineşte o nouă formă de exprimare a condiţiei de echilibru pentru cristal :

$$\Phi = S_j^*(\sigma_j - \beta) + \Sigma\, S_i \sigma_i = \min, \text{ la } V \text{ const.} \qquad (27)$$

Forma de echilibru a cristalului poate fi exprimată de teoremа Gibbs-Wulff-Kaişev :

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \ldots = (\sigma_i - \beta)/h_j^*, \qquad (28)$$

unde h_i reprezintă distanţele de la punctul Wulff la feţele cristalului (h_j — distanţa la interfaţa cristal — substrat). Problema formei cristaline care creşte este complicată, mult depărtată de cazul ideal, iar defectele pot stimula creşterea, iar adsorbţia unor compuşi o poate încetini. Difuzia spre interfaţă a ionilor care se depun şi cîmpul electric pot exercita influenţe suplimentare asupra creşterii cristalelor. Nucleaţia se poate considera o secvenţă de reacţii bimoleculare, în care fiecare cluster dintr-o clasă se transformă într-unul aparţinînd unei clase superioare sau inferioare :

$$A_1 + A_1 \rightleftarrows A_2 + A_1 \rightleftarrows A_3 \ldots A_N \ldots \qquad (20)$$

La echilibru vitezele reacţiilor se egalează şi :

$$\omega_a(N-1)Z^0(N-1) = \omega_d(N)Z^0(N), \qquad (30)$$

unde $\omega_a(N)_e$ şi $\omega_d(N)$ (s^{-1}) reprezintă frecvenţele de alaşare şi de detaşare ale unui atom la sau de la clusterul de N atomi, iar $Z^0(N)(cm^{-2})$ concentraţia clusterilor la echilibru. Cînd se aplică un suprapotenţial, se înregistrează un flux net spre clusteri de clasă superioară. Entalpia liberă de formare a clusterilor este :

$$\Delta G_N = -Nzc_0\eta + (N\Phi_{k,s} - \sum^{N}\Phi_{j,s}), \qquad (31)$$

unde diferenţa din paranteză reprezintă $\Phi(N)$, diferenţa de energie dintre N atomi aflaţi în volumul cristalului şi respectiv în cluster. Dacă energia de legătură dintre atomii cristalului şi dintre aceştia şi substrat este cunoscută, ΔG_N se poate calcula ca o funcţie de N. Teoria este în bun acord cu măsurătorile experimentale, în domeniul suprapotenţialelor mici. Progresele înregistrate în ultimele două decenii au condus la înţelegerea principiilor de bază ale electrocristalizării. Se cer eforturi pentru întregirea cunoştinţelor despre interfaţa cristal/soluţie precum şi despre cele referitoare la inhibarea sau activarea nucleaţiei şi a creşterii cristalelor. Nucleaţia tridimensională este doar la începuturi.

E. şi d. m. şi a aliajelor

Cu excepţia soluţiilor avînd pH foarte coborît, cînd efectul de angajare în complex este neglijabil sau chiar absent, e. şi d. m. se supun unor reacţii de echilibru de forma :

$$[ML_xS_y]_{sol}^{z-xp} + ze^- \rightleftharpoons M_{metal} + xL^{p-} + yS \qquad (32)$$

unde M este atomul metalic, S — moleculele de solvent, iar L — ligandul. Sensul direct al reacţiei corespunde încorporării în metalul catodic iar sensul contrar — dizolvării metalului. La electrodepunere — complexul prezent în volumul soluţiei este transportat (difuzie, convecţie, migraţie) spre suprafaţa electrodului, unde interacţionează cu catodul, electrosorbindu-se, desolvatîndu-se şi apoi descărcîndu-se. Cînd $z > 1$ descărcarea are loc în mai multe trepte.

Potenţialul de electrod. Avînd aspect termodinamic, echilibrul ce se stabileşte la interfaţa electrodică este caracterizat printr-un potenţial reversibil (ε_e), la care procesul de electrod se desfăşoară în ambele sensuri cu viteze egale şi deci cu viteză netă nulă (v. *Potenţial de electrod*). Deoarece potenţialul de electrod absolut nu este abordabil experimental, se recurge la valori relative, bazate pe utilizarea unor electrozi de referinţă (v. *Electrozi de referinţă*). Atingerea valorii de echilibru a potenţialului de electrod corespunzător ecuaţiei (32) este o problemă delicată şi este legată de satisfacerea următoarele condiţii : a) transformările pe care le suferă ionul din soluţie atunci cînd este încorporat în reţeaua cristalină a metalului sînt mai rapide decît reacţia electrochimică a solventului sau a altor reacţii redox în care sînt implicate impurităţi sau aditivi din soluţie ; b) toate speciile solubile intermediare din electrolit sînt prezente în volumul soluţiei în concentraţie de echilibru ; c) M este pur şi este o fază bine definită ; d) granulele cristaline care constituie suprafaţa sînt în stare şi formă de echilibru ; e) cristalele nu sînt prea mici. În aceste condiţii potenţialul de echilibru, relativ, ε_e, se exprimă cu ecuaţia lui Nernst :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e^\bullet + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_{complex}}{a_L^x p - a_S^y} \qquad (33)$$

Dacă cele 5 condiţii de mai sus nu sînt satisfăcute, abaterea de potenţial $\Delta\varepsilon$ se datorează abaterilor de la valoarea de echilibru $\Delta(\Delta G)$ a entalpiei libere:

$$\Delta\varepsilon = -\Delta(\Delta G)/zF. \tag{34}$$

Descreşterea dimensiunii particulelor cristaline sub o anumită limită cauzează o negativare a potenţialului (conform convenţiei de la Stockholm), din cauza efectului cauzat de entalpia liberă superficială (efect Kelvin). Abaterea $\Delta\varepsilon$ a potenţialului se poate exprima cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\sigma V_m}{z\mathcal{F}r}, \tag{35}$$

unde σ reprezintă tensiunea superficială a metalului, iar r — raza echivalentă a cristalitului metalic. Se vede că la $r \to \infty$, $\Delta\varepsilon = 0$. Deoarece σ este cuprins între 0,3 şi 0,5 Nm^{-1}, efectul Kelvin devine > 1 mV la raze $r < 27$ nm. Dacă faza solidă, electronic conductoare a electrodului, este constituită dintr-un aliaj, echilibrarea electrochimică a soluţiei ce conţine ionii celui mai puţin nobil metal din aliaj este posibilă dacă potenţialele de electrod standard ale metalelor componente ale aliajului sînt foarte apropiate. În cazuri opuse are loc cementarea (precipitarea metalului mai nobil şi dizolvarea celui mai activ), pînă ce suprafaţa aliajului s-a acoperit cu metalul mai nobil. În prezenţa numai a ionilor provenind de la componentul mai puţin nobil, potenţialul electrodului de aliaj va fi determinat, în principal, de modificarea variaţiei de entalpie liberă a celui mai activ component al aliajului. Atunci cînd avem o soluţie solidă, variaţia $\Delta G = G - G^\circ$, unde G este entalpia liberă a componentei mai puţin nobilă în aliaj şi G° în stare pură, se calculează cu ecuaţia:

$$\Delta G = G - G^\circ = RT \ln x, \tag{36}$$

iar variaţia de potenţial $\Delta\varepsilon$ corespunzătoare, cu ecuaţia:

$$\Delta\varepsilon = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln x; \tag{37}$$

unde x reprezintă fracţia molară a componentei în discuţie. Atunci cînd componentele sînt nemiscibile, se găseşte potenţialul corespunzător ionului în echilibru cu componenta mai puţin nobilă, pură; dacă se formează eutectice, se poate înregistra efectul Kelvin (v. ec. (35)). Atunci cînd un metal formează compuşi intermetalici cu alte metale, se observă o pozitivare a potenţialului său de echilibru; pozitivarea este direct proporţională cu entalpia liberă de formare a compusului intermetalic. Tehnici ultrasensibile, moderne, permit decelarea depunerii metalelor pe substraturi străine, la valori de potenţial mai pozitive decît potenţialul de echilibru (UPD: *underpotential deposition*). Fenomenul nu trebuie confundat cu alierea superficială, observată la incorporarea metalelor alcaline în reţelele unor metale (Al, Pb, Zn). Fenomenul UPD se observă la multe metale (Ag, Tl, Pb, Cu etc.) pe Au, Ag, Pt, Bi ş.a.; el este limitat, în general, la un monostrat. Extinderea la mai multe straturi poate cauza deplasarea potenţialului spre valori normale. UPD se explică prin forţe de atracţie mai puternice între componentele A—B decît între atomii A—A sau B—B din volumul acestora. De exemplu, fixarea unor adatomi pe un substrat străin, la potenţiale cu 0,416 V mai pozitive decît ε_r, corespunde unui spor al energiei de adsorbţie de 80,3 kJ/mol. Energia dintre atomii de plumb, calculată din energia de sublimare, este de 13,4 kJ/mol, pe cînd cea dintre plumb şi aur se estimează la 33,4 kJ/mol. Potenţialul de depunere a ionilor metalici este dependent de forma în care se găseşte în zona pericatodică (ion solvatat, complex, mediu apos, hidroorganic, aprotic). Probleme se ridică în mediile aprotice (neapoase) din cauza electrodului de referinţă, deoarece scara electrodului de hidrogen este definită pentru soluţie apoasă. Este posibilă evaluarea diferenţelor de potenţial, cu oarecare aproximaţie, din valorile entalpiilor libere de solvatare ale ionilor metalici în apă şi respectiv în mediul neapos:

$$\Delta\varepsilon^0 = \frac{\Delta G^\circ_S - \Delta G^\circ_{H_2O}}{z\mathcal{F}}, \tag{38}$$

unde ΔG°_S şi $\Delta G^\circ_{H_2O}$ sînt entalpiile libere de solvatare ale ionului metalic în solventul neapos şi apă. În mediile apoase este necesară cunoaşterea echilibrelor de formare a complecşilor în care sînt implicaţi ionii metalici şi compoziţia complecşilor. Interacţiuni deosebit de importante sînt cele cu ionii OH^-, cu formarea hidroxocomplecşilor apoşi, dependenţi de *p*H. Efectul *p*H-ului este bine ilustrat în diagramele Pourbaix ale diverselor sisteme metal-apă (V. *Diagrame Pourbaix*). În procesul catodic de depunere, trei genuri de etape pot fi semnalate: transport (difuzie — migraţie — convecţie), etape de descărcare; etape de transformare în atom incorporat în reţeaua metalului. La descărcarea metalelor monoîncărcate, şi în condiţii de control cinetic exercitat de transferul de sarcină se poate aplica ecuaţia Butler-Volmer (v. *Cinetică de electrod*):

$$i = i_0\{\exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - \exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT)\} \tag{39}$$

Densitatea de curent de schimb i_0 valorează:

$$i_0 = \mathcal{F}\bar{k}_s\, c_{M^+}^{(1-\beta)}\, c_M^{\beta}, \tag{40}$$

iar

$$\bar{k}_s = k_a \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\varepsilon_e/RT] = k_c \exp(-\beta\mathcal{F}\varepsilon_e/RT), \tag{41}$$

unde k_a şi k_c sînt constantele de viteză pentru transfer heterogen anodic şi catodic (dimensiunea LT^{-1}). Cercetarea procesului se poate efectua prin măsurători de impedanţă, măsurători galvanostatice ş.a. Cele mai multe metale de interes pentru depunere catodică sînt bivalente, iar tendinţa lor de-a forma complecşi complică fenomenul. Problema care se pune la acestea constă în elucidarea modului în care se rezolvă neutralizarea ionilor: prin transfer de 2 electroni într-o etapă sau în două etape monoelectronice; s-a arătat (Conway şi Bockris) că a doua alternativă se caracterizează printr-o barieră de energie inferioară. Dacă din cele două etape de transfer monoelectronic una din ele este determinantă de viteză (edv), iar cealaltă e în stare de echilibru, se poate aplica ecuaţia Butler-Volmer, în forma:

$$i = i_0[\exp(\alpha_a\mathcal{F}\eta/RT) - \exp(-\alpha_c\mathcal{F}\eta/RT)] \tag{42}$$

unde α_a şi α_c reprezintă coeficienţii de transfer în sensul anodic şi catodic. Comportarea ionilor proveniţi de la metale este foarte diferită şi deseori complicată de formarea hidroxocomplecşilor. Anionii au, pe lîngă efecte complexogene, şi alte influenţe asupra depunerii şi dizolvării metalelor. Astfel, ClO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^- ş.a. au efecte slab complexogene; în prezenţa ionilor Cl^- dizolvarea Ni este facilitată; prezenţa ionului SO_4^{2-} favorizează formarea unor filme pasive, îngreunînd dizolvarea; pasivarea nu se constată în

prezenţa ionilor Cl^-; densitatea de curent de schimb i_0 la depunerea şi dizolvarea Fe scade în ordinea: $ClO_4^- > SO_4^{2-} > Cl^- > CH_3COO^- > NO_3^-$. Codepunerea metalelor este posibilă cînd este satisfăcută egalitatea:

$$\varepsilon_{e,A} + \eta_{A,i_A} \simeq \varepsilon_{e,B} + \eta_{B,i_B}, \qquad (43)$$

unde η_{A,i_A} şi η_{B,i_B} sînt suprapotenţialele de depunere ale celor două metale, la densităţi de curent i_A şi i_B comparabile. La depunerea aliajelor binare cu formare de eutectice, fiecare metal cristalizează separat, chiar dacă descărcarea şi formarea adatomilor are loc pe aceeaşi suprafaţă catodică. Se observă, însă, că la electrodepunerea aliajelor de Sn—Zn şi Sn—Pb la un potenţial dat, din soluţii de pirofosfaţi, densităţile de curent parţiale sînt inferioare densităţilor de curent de la depunerea metalelor pure, pe aceeaşi suprafaţă. Atunci cînd codepunerea duce la soluţii solide, modificarea entalpiei libere standard la depunerea metalului în aliaj, în comparaţie cu depunerea metalului pur, modifică nu numai potenţialul de echilibru, ci şi cinetica procesului de depunere, prin modificarea barierei de energie.

Dizolvarea anodică. Spre deosebire de cazul în care potenţialul de electrod corespunde valorii de echilibru, cînd viteza de depunere catodică este egalată de cea de dizolvare anodică, se pot ivi situaţii în care densitatea de curent anodică este net superioară celei catodice. Dacă în faza soluţie lipsesc ionii proprii ai metalului, potenţialul de electrod este greu de definit. Dar aceasta nu durează decît un interval de timp scurt, deoarece ionii M^{z+} expulzaţi în soluţie vor asigura posibilitatea definirii potenţialului de electrod. La potenţiale destul de pozitive, potenţialul devine:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}} \ln i - \frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}} \ln k_a^{\circ} c_M, \qquad (44)$$

unde k_a° este constanta de viteză a reacţiei anodice la potenţialul de referinţă (cum ar fi, de la potenţialul standard al cuplului M^+/M), iar c_M — concentraţia speciei neutre M. Relaţia este o ecuaţie Tafel, pentru o dizolvare anodică, avînd activarea transferului de sarcină etapă determinantă de viteză. Cercetările efectuate asupra relaţiei $\varepsilon - i$ la electrozi ai metalelor bivalente a dus la definirea următoarelor cazuri: (a) etapele de transfer monoelectronic sînt rapide în comparaţie cu difuzia dinspre electrod a intermediarului monoîncărcat, dar al doilea transfer e mai lent ca cel dintîi; (b) aceeaşi situaţie ca mai sus, cu deosebire că cel dintîi transfer e mai lent decît al doilea; (c) cel dintîi transfer e mai rapid, iar al doilea e mai lent decît intermediarul monoîncărcat dinspre electrod. Uneori oxidarea anodică a metalelor ($M \rightarrow M^{z+} + 2e^-$) este urmată de formarea unor compuşi greu solubili, rezultaţi în etapă subsecventă cu un component din soluţie (dizolvare Pb, cu formarea $PbSO_4$, formarea Hg_2Cl_2, a unor oxizi etc.). Electrocristalizarea acestor compuşi nemetalici poate avea loc în urma saturării electrolitului şi depăşirii produsului de solubilitate a compusului format sau în urma unei reacţii în stare solidă. Produsul greu solubil poate pasiva sau nu suprafaţa metalului, după cum (a) reacţia globală este controlată cinetic de oxidarea anodică a metalului şi nu se formează intermediari solubili; compusul greu solubil se formează în stratul dublu electric, graţie unui aport rapid de reactant din volumul soluţiei sau (b) în reacţia de precipitare se formează intermediari relativ solubili iar etapa de dizolvare anodică a metalului se caracterizează prin i_0 mare şi aportul de reactant din volumul soluţiei este lent ceea ce cauzează precipitarea destul de departe de interfaţa electrodică, fără a împiedica dizolvarea continuă a metalului. Există metale a căror afinitate faţă de oxigen e atît de puternic negativă în prezenţa apei, oxigenul fiind absent, încît se oxidează, cu degajare de hidrogen. La acestea oxidarea anodică este total ireversibilă; metalul nu se poate reface din soluţie apoasă, indiferent de potenţial. O altă caracteristică a acestora o constituie menţinerea unei activităţi electrochimice a metalului prin stratul de oxid. Alte metale, dimpotrivă, în condiţiile de formare a oxizilor superficiali, se pasivează. De exemplu, la aluminiu, natura stratului pasiv depinde de felul anionilor prezenţi în soluţie. Astfel în prezenţa boraţilor se formează un film foarte compact, avînd proprietăţi izolatoare şi protectoare. Menţinerea unei densităţi de curent constante necesită tensiuni crescătoare, ceea ce denotă că anodizarea se soldează cu o creştere a grosimii stratului de oxid, avînd rezistivitate constantă; acest tip de oxid-barieră nu absoarbe anionii din soluţie. Atunci cînd în soluţiile de electroliţi se găseşte anionul sulfat, oxidul format este alcătuit din două straturi: unul compact foarte subţire şi impermeabil la electrolit şi altul poros mai gros, permeabil electrolitului. Prin stratul compact oxidarea este întreruptă. Comportamentul este frecvent întîlnit, mai ales la metalele tranziţionale (v. *Coroziunea metalelor*; *Pasivare*). S-a observat că tensionarea metalelor grăbeşte oxidarea lor anodică. Efectul este mic în domeniul din regiunea elastică, dar creşte puternic după depăşirea punctului de deformaţie elastică). Fenomenul se poate atribui întreruperii (secţionării) stratului pasivant protector (la metalele unde acesta se poate forma) sau descoperirii unor planuri cu indici ridicaţi (planuri de alunecare apărute în timpul deformării plastice). Se constată că metalele care dobîndesc planuri de alunecare cu indici ridicaţi după călire (Fe, Mo) se dizolvă anodic (sub tensiune) mult mai repede decît metalele care dezvoltă planuri de alunecare cu indici mai mici (Ni, Cu).

Aspecte cristalografice. Tensiuni interne. Atunci cînd la electrodepunerea metalelor etapa de descărcare (şi deci formarea adatomilor) este determinantă de viteză, se obţin, întotdeauna, depozite compacte. Structura şi proprietăţile depunerii sînt condiţionate de natura substratului, caracteristicile cristalografice ale metalului depus, potenţialul de depunere şi/sau densitatea de curent, prezenţa accidentală sau deliberată a unor impurităţi sau adaosuri, temperatură ş.a. Marea complexitate a influenţelor nu permite decît previziuni calitative, cel mult semicantitative, deocamdată. Substratul influenţează straturile de metal care se depun prin forţe atractive, asigurînd aderenţa depozitului electrolitic şi prin ordonarea structurală impusă de reţeaua cristalină proprie. Forţele atractive pot fi mai puternice între atomii substratului şi cei ai unui metal străin decît între atomii de acelaşi fel, ceea ce explică posibilitatea depunerii la potenţiale mai pozitive decît cel de depunere (UPD). Reproducerea structurii substratului şi extinderea acestei reproduceri depind, în primă instanţă, de măsura în care dimensiunile atomilor celor două specii sînt comparabile. Se calculează şi o limită critică de nepotrivire între o reţea a unui metal oarecare şi reţeaua substratului. Calculul ia în considerare constantele de reţea ale celor două specii sau constanta de forţă a reţelei speciei care se depune şi cîmpul de potenţial al reţelei substratului. Se arată că această limită este de ~9%; peste ea apar dislocări care depărtează depozitul catodic de replica substratului. Dar, deoarece formarea dislocărilor necesită energie de activare, se consideră că replici metastabile ale substratului se pot obţine pînă la 14—15% nepotrivire. Oricum, cu îngroşarea stratului depus catodic epitaxia se estompează continuu, construindu-se o structură determinată de condiţiile concrete ale electrodepunerii. Astfel, depozitul catodic va avea o granulaţie cu atît mai fină cu cît e mai mare densitatea precursorilor de granule; orice factor care contribuie la promovarea dislocărilor şi a nucleaţiei va favoriza micşorarea dimensiunii granulelor. Aceşti factori sînt: suprapotenţial mare, densitate de curent mare, molecule străine (impurităţi sau adaosuri) adsorbite

pe suprafaţa catodului (ele creează dezordine în încorporarea adatomilor în reţeaua cristalină a metalului sau inhibă difuzia superficială a adatomilor spre centrele de creştere). În dezvoltarea depozitului catodic, la grosimi unde influenţa substratului este absentă, se observă orientări cristalografice proprii sistemului, nu întotdeauna uşor de prevăzut. În paralel, în depozit se dezvoltă tensiuni (macrotensiuni/tensiuni, de ordinul întîi şi microtensiuni/tensiuni de ordinul al doilea), care acţionează asupra atomilor pînă la limita granulelor din care fac parte. Macrotensiunile se pot măsura pe cale mecanică, iar microtensiunile, pe cale röntgenografică. Macrotensiunea poate fi de tracţiune sau compresivă; cea extrinsecă este cauzată de substrat asupra stratului depus şi este mai rară, iar cea intrinsecă, mai frecventă, apare în stratul depus, neavînd de-a face cu substratul. Pe lîngă natura substratului, tensiunile sînt condiţionate de compoziţia băii, *p*H, grosimea depozitului, densitate de curent, suprapotenţial, temperatură etc. Tabelul 1 cuprinde date despre natura tensiunii (de tracţiune semn — şi de

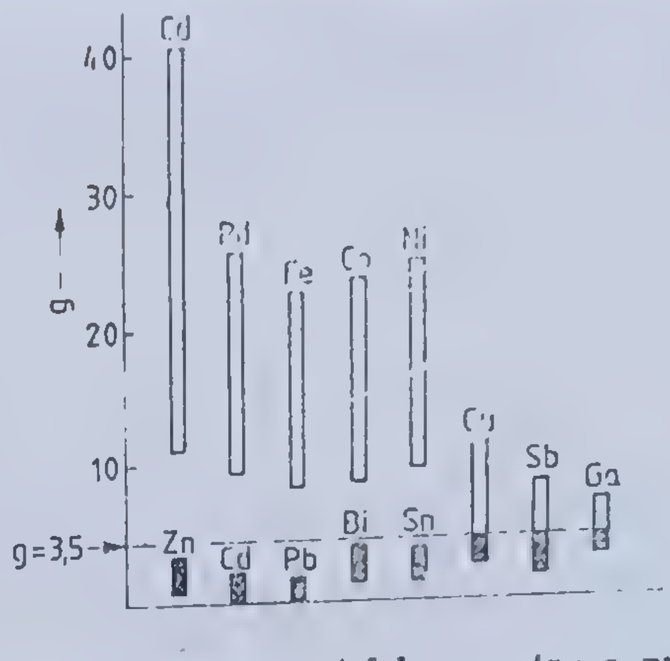


Fig. 4. Criteriul *g* aplicat metalelor, pentru a prezice tipul de tensiune din depuneri catodice: suprafeţe albe — tensiune de tracţiune, suprafeţe negre — tensiune compresivă.

Tabelul 1

Tensiuni de tracţiune (—) şi compresive (+) în depozitele catodice ale unor metale

Metalul	T_t(°C)	Tipul tensiunii	Posibilitatea de-a schimba semnul tensiunii
Ag	961	±	Schimbarea *i*, a temperaturii, adaosuri
Cu	1083	±	Schimbarea *i*, a temperaturii, adaosuri
Cd	321	+	—
Zn	419,5	+	—
Ga	29,8	±	Schimbarea *i*, a concentraţiei Ga^{3+} din soluţie
In	156	+	—
Sn	231	+	Aplicare de curent alternativ, adaos.
Pb	327	+	—
Bi	271	+	—
Sb	630,5	±	Schimbarea *i*, a temperaturii, adaosuri
Cr	1875—90	—	Aplicarea de curent alternativ
Co	1492	—	Aplicarea de curent alternativ
Fe	1539		Aplicarea de curent alternativ
Pd	1552		—
Rh	1990		—

compresiune semn +) ce se dezvoltă în depunerile catodice ale unor metale. Următoarea relaţie, care exprimă valoarea mărimii *g*, permite prevederea tipului de tensiune:

$$g = \frac{L_t d z \eta_c}{A}; \qquad (45)$$

unde L_t este căldura latentă de topire a metalului (reflectînd energia de coeziune), d — densitatea metalului, A — masa atomică, z — sarcina şi η_c — suprapotenţialul catodic. Se observă (fig. 4) că valoarea $g = 3{,}5$ separă metalele din punctul de vedere al celor două tensiuni din depozitul catodic.

Morfologia electrodepunerii. La electrodepunerea metalelor sînt posibile diverse morfologii, cum ar fi rugozitatea (a) dendritele (b), pulberile (c), modificarea periodică a depunerii (d), lustruirea suprafeţei (e), viskerii (f) şi nivelarea suprafeţei (g). Tuturor le este comun, deţinînd rol dominant, transportul speciei care se depune, dinspre volumul soluţiei spre interfaţa electrodică; în cazurile d, e, f şi g, alături de transport apare şi fenomenul de adsorbţie. Amplificarea neregularităţilor de pe suprafaţă este o comportare generală la depunerile de metale din soluţii pure şi este cu atît mai pronunţată cu cît viteza de depunere e mai mare şi mai redusă concentraţia ionilor M^{z+} din soluţie. Apariţia şi creşterea dendritelor este guvernată de următoarele reguli (Barton şi Bockris): depăşirea unei valori limită de suprapotenţial; manifestarea unei perioade de inducţie; densitatea de curent critică; direct dependentă de concentraţia de ioni care se depun; incidenţa dendritelor creşte cu densitatea de curent globală; dendritele formate cresc cu viteză constantă, dependentă de suprapotenţial; deşi vitezele de creştere ale dendritelor sînt diferite la un suprapotenţial dat, viteza de propagare cunoaşte o limită superioară; viteza de creştere a dendritelor e maximă pentru cele iniţiate la suprapotenţiale mai ridicate; creşteri succesive ale suprapotenţialului generează ramificări ale creşterii dendritelor; micşorarea suprapotenţialului cauzează întreruperea creşterii. Cauza fundamentală a formării dendritelor este aceeaşi ca la formarea rugozităţii suprafeţei (constituirea unui cîmp difuziv al ionilor care se depun, care favorizează apariţia unor excrescenţe, care se dezvoltă în sensul creşterii concentraţiei). Totuşi, se pot menţiona următoarele 3 fapte distinctive: un suprapotenţial critic cerut de dimensiunea precursorului dendritic în direcţia de dezvoltare; dezvoltarea unei structuri definite reflectă efectul naturii cristaline a protruzici dendritice; perioada de creştere intensivă a dendritei corespunde traversării stratului limită de difuzie liniară spre volumul soluţiei, mai concentrată în ionul care se depune. Criteriile pentru limitele de densitate de curent i_c şi de suprapotenţial catodic η_c, la care creşterea dendritică se poate decela în intervale de timp rezonabile, sînt:

$$i_c = i_0 [f_c(\eta) - f_a(\eta)] \geqslant i_{L(l)} \qquad (46)$$

şi

$$\eta_c \geqslant (RT/\mathscr{F})(i_{L(l)}/i_0), \text{ cînd } \eta \ll RT/\mathscr{F} \qquad (47)$$

$$\eta_c \geqslant (RT/\mathscr{F}) \ln (i_{L(l)}/i_0), \text{ cînd } \eta \gg RT/\mathscr{F} \qquad (48)$$

unde $f_c = -\beta\mathscr{F}/RT$, $f_a = (1-\beta)\mathscr{F}/RT$, iar $i_{L(l)}$ — densitatea de curent limită pentru difuzia liniară. Depunerea pulberilor metalice se caracterizează printr-un foarte mare grad de dispersie a depunerii (cristalite de ~ 10 μm), ceea ce conferă culoarea neagră catodului, şi printr-o slabă aderenţă a

depozitului la suprafața catodului. Cele dintîi depuneri sub formă de pulbere se semnalează la Ag (1803), dar de atunci multe alte metale au fost depuse astfel (Cu, Ni, Co, Fe, Pb, Sn, Mn, Zn, Cd, Pd, W, Pt). Anumite condiționări se pot menționa : a) existența unei densități de curent critice, i_p deasupra căreia este posibilă obținerea lor ; totuși, la anumite metale (Zn, Cd), pulberile se obțin și în domeniul densităților mici de curent ; b) prezența unei perioade de inducție t_p ; c) formarea pulberii este favorizată de micșorarea concentrației ionilor care se depun, de creșterea concentrației fondului electrolitic și a viscozității băii, de scăderea temperaturii și minimizarea mișcării (convecției) soluției de electrolit ; d) pentru multe băi și specii metalice, produsul dintre densitatea de curent și $t_p^{1/2}$ depinde liniar de concentrație, ceea ce este caracteristic pentru procesele controlate difuziv. Se știe de mult că modificarea periodică a curentului are efecte benefice asupra depunerii metalelor. Modificările pot fi de 3 feluri : inversarea periodică (programată) a curentului, suprapunerea unui curent alternativ, sinusoidal, pe curentul catodic, și pulsarea curentului. Explicația se obține prin tratarea depunerii catodice în condiții de densitate de curent de schimb foarte mare, atunci cînd potențialul pulsează între valori capabile să genereze densități de curent mari și densități de curent nule. În aceste condiții modificările de concentrație de-a lungul normalei pe interfața electrodică indică prezența a două straturi de difuzie diferite, suprapuse ; după instalarea regimului staționar, se formează un profil de concentrație stabil pornind de la electrod (unde concentrația este jumătatea celei din volumul soluției) spre volumul soluției. Se elimină condițiile pentru amplificarea rugozității superficiale. În anumiți electroliți (de exemplu cu conținut de acid fosforic) se creează condiții pentru netezirea suprafeței, pînă la luciu oglindă, la dizolvarea anodică a metalelor. Fenomenul are aplicații încă din 1936 (Jaquet, v. *Lustruire anodică*). Adsorbția pe catod a unor specii organice, coloïzii anorganici sau organici, altele decît ionii metalici care se depun, cauzează modificări substanțiale ale morfologiei depozitului. Ele se manifestă în două direcții principale : dezvoltarea wiskerilor și nivelarea depozitului metalic. Wiskerii sînt cristale metalice filiforme, lungi, care diferă de dendrite printr-o valoare mai mare a raportului dintre lungimea și dimensiunea laterală, prin absența dezvoltării arborescente, prin prezența unei rezistivități electrice mărite, prin tensiune la tracțiune mărită față de metalul pur și prin manifestarea frecventă de monocristal. Un caz tipic ne oferă argintul, la reducerea catodică a ionilor Ag^+ dintr-o soluție concentrată de $AgNO_3$ (0,3 M), aditivată cu acid oleic, gelatină sau albumină, eventual monoalcooli normali ; superiori, saturați ș.a. La formarea wiskerilor se observă următoarele regularități : existența unei densități de curent critice ; cu cît e mai subțire wiskerul, cu atît e mai mare densitatea de curent ; wiskerii cresc într-o singură direcție, dar se dizolvă anodic cu viteză uniformă, pe toate laturile, ceea ce produce subțierea lor ; inițierea necesită un suprapotențial mai ridicat decît întreținerea creșterii ; timpul de întrerupere a creșterii este corelat cu concentrația adaosului. Formarea wiskerului constituie un exemplu de competiție între adsorbția moleculelor de adaos și depunerea prin descărcare a ionilor metalici. Se pare că adsorbția este prezentă pe toate fețele cristalului metalic, cu excepția uneia, unde se depun ionii metalici. În ceea ce privește nivelarea depunerii catodice, fenomen opus amplificării rugozității de pe suprafața depozitului catodic, el se datorează, de asemenea, unor adaosuri și unei viteze de depunere mai mari în adîncituri decît pe excrescențele suprafeței. Dispariția (exponențială) a rugozității superficiale depinde de diferența dintre un termen care reflectă fluxul difuziv al adaosului (depinzînd de concentrația adaosului de nivelare și grosimea δ a stratului de difuzie) și de densitatea de curent a procesului de depunere a ionilor metalici, precum și de raportul dintre „lungimea de undă" a profilului superficial și δ. Printre agenții de nivelare (luciu) se menționează zaharina, cumarina, tiouree și unii derivați, chinoline etc.

Bibl. : A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practices*, Academic Press, New York, 1963 ; Bockris J. O'M și Damjanovic A., în *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2 224, 1964 ; Nielson, A. E., în *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, New York, p. 40, 1964 ; Vetter, K., *Electrochemical Kinetics*, Academic Press New York, p. 283 , 1967 ; Gorbunova, K. M., și Polukarov, Iu., *Adv. Electrochem, Electrochem. Eng.*, 5, 249, 1967 ; Poperelca, M. Ia., *Internal Stress in Electrolytically Deposited Metals*, Indian Nat. Sci. Center, New Delphi, 1970 ; Stoianov, S., în *Nucleition Theory for High and Low Supersaturation, Current Topics in Materials Science*, vol. 3, E. Kaldis ed., North Holland, Amsterdam, cap. 4, 1978 ; Căluşaru, A., *Electrodeposition of Metal Powders*, Elsevier, Amsterdam, 1979 ; Oniciu L. și Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980 ; Budevski, E. B., *Deposition and Disolution of Metals and Alloys*. A. *Electrocrystallization în Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O'M Bockris, E. Yeager, S. O. M. Khan, R. E. White, eds., Plenum Press, New York, London, vol. 7, p. 399, 1983.

ELECTRODEPUNEREA VOPSELELOR, tehnică aparținînd electrochimiei organice, care constă în electrocoagularea unei vopsele, de cele mai multe ori un polimer organic, conținînd grupe carboxilice (polielectrolit), în cîmpul electric creat într-o baie în care materialul electronic conductor (de cele mai multe ori metal) este un pol, iar vasul ce conține baia, celălalt pol al celulei (fig. 1). Neutralizarea parțială a polielectrolitului conferă conducție ionică soluției. E.v. este

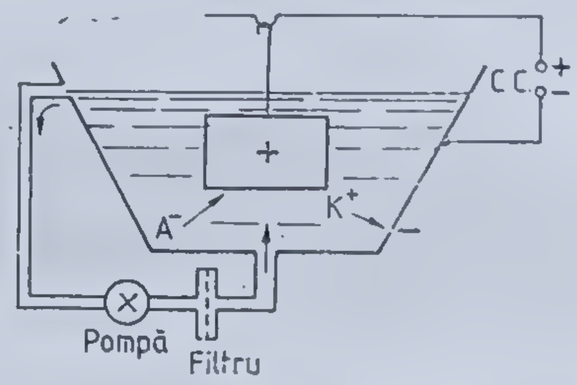


Fig. 1. Depunerea anodică a vopselelor.

o tehnică interfacială electrochimică (unde molecule organice interacționează cu unul din electrozii băii) și se aplică larg pentru fixarea celui dintîi strat de vopsea pe suprafața caroseriei autovehiculelor sau a altor piese metalice fabricate. Astăzi există, în lume, peste 1000 de instalații de acest gen, în care se acoperă suprafețe ce depășesc 2500 km^2 cu o cantitate de peste 10^5 tone de vopsea. O altă variantă de depunere electrică a vopselelor, utilizată de mai multă vreme, este acoperirea prin pulverizare electrostatică. Deși echipamentul utilizat pentru e. v. este scump, avantajele procedeului îl fac de preferat celorlalte tehnici de vopsire (imersie, pulverizare electrostatică sau neelectrostatică). Iată aceste avantaje : procesul (electric) este ușor de controlat, de automatizat și de programat ; fiind sistem apos, poluarea aerului este nesemnificativă, iar pericolul de incendiu minim, grație unei concentrații minime de solvent organic ; netezimea și luciul depozitului și constanța grosimii filmului minimizează sau elimină efortul de lustruire ; putere de pătrundere mare în zonele cele mai greu accesibile (adînciturі, crevase etc.) ; o bună utilizare, atît a rășinii cît și a pigmentului (95%, în comparație cu 80% la imersie sau 50% la pulverizare) ; interval de timp scurt între sfîrșitul depunerii și clătire. Începuturile acestei tehnici se leagă de primele decenii ale secolului al

20-lea (1910), cînd apare cel dintîi brevet în domeniu. Eforturile de dezvoltare au condus la elaborarea unui procedeu industrial, larg utilizat, destinat acoperirii caroseriilor de automobile la compania Ford (Brewer şi Burnside) şi a altor subansambluri metalice industriale, la începutul deceniului al 7-lea. Nu mult după aceea, procedeul a fost adoptat şi de alţi producători de automobile; mai repede în Europa şi Japonia, mai lent în SUA. Astfel, în 1975, în Europa şi Japonia 100%, iar în SUA 50% din caroseriile automobilelor erau acoperite prin electrodepunere cu cel dintîi strat de vopsea.

Depunerea anodică. Se realizează, în principal, cu polielectroliţi anionici, dizolvaţi, avînd dimensiunea particulelor cuprinsă între 10 şi 10^3 Å; sistemele cu particule mici formează filme netede, lucioase. Polielectroliţii anionici conţin grupa funcţională —COOH, grefată din loc în loc, de-a lungul scheletului unui polimer organic şi parţial neutralizată/salefiată cu trietilamină sau KOH. Densitatea grupelor ionice de-a lungul scheletului corespunde aproximativ unui echivalent g/litru şi este cu un ordin de mărime mai mic decît, de exemplu, la acrilatul de sodiu. Graţie neutralizării parţiale, polielectroliţii „diluaţi" sînt solubili în apă, ceea ce constituie caracteristica de bază pentru **e.v.** Structura polielectrolitului depinde de gradul de salifiere a grupelor —COOH (fig. 2). Date caracteristice pentru **e.v.** se găsesc în tabelul 1. Compoziţia băii este complexă, numărul de componente oscilînd între 10 şi 20; fiind prezenţi, pe lîngă un sistem de polielectrolit, lianţi neionici, pigmenţi, aditivi, solvenţi organici etc. La concentraţiile de lucru macroionii formează micele, datorită unei concentraţii critice micelare de ~0,1% (masă). Diametrul micelei scade cu creşterea gradului de neutralizare a funcţiilor —COOH, iar gradul de asociere creşte puternic cu concentraţia. În acelaşi sens creşte şi viscozitatea.

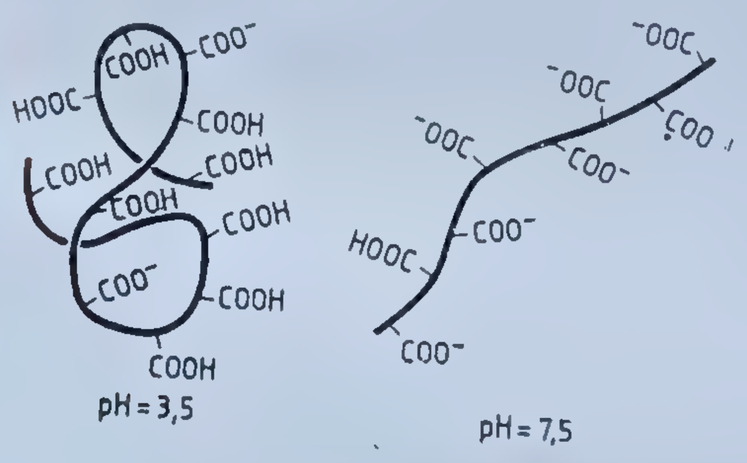


Fig. 2. Dependenţa de *p*H (grad de salifiere) a conformaţiei polielectrolitului.

La concentraţiile recomandate (~10%) soluţia are viscozitatea nu mult diferită de a apei, ceea ce permite scurgerea cu uşurinţă a lichidului de pe piesa acoperită. Transportul macroionilor spre anodul băii are loc convectiv, migrativ şi difuziv, iar neutralizarea lor poate avea loc direct sau indirect:

$$P^{z-} \rightarrow P + ze^- \qquad \text{(direct)} \qquad (a)$$

$$P^{z-} + zH^+ \rightarrow PH_z \qquad \text{(indirect)} \qquad (b)$$

Deoarece filmul de material organic nu posedă conducţie electronică, reacţia (b) nu poate fi acceptată pentru a explica dezvoltarea (îngroşarea) filmului. Creşterea s-ar explica printr-un fenomen de floculare a macroionilor, generat de creşterea aciditătii în zona adiacentă anodului, unde migrează macroionii. Creşterea aciditătii se datorează descompunerii apei, iar descărcarea oxigenului din moleculele de apă nu contaminează baia de electroliză. Efectul polarizării anodice nu lasă indiferent metalul (pe care are loc depunerea) şi cauzează reacţia de coroziune:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^-,$$

nedorită. Evident, reacţia contribuie la scăderea randamentului de curent a operaţiei de vopsire, poate contribui la alterarea culorii depuse şi la coagularea polimerului (legea Schultze-Hardy). În ceea ce priveşte Fe, potenţialul anodic corespunde zonei pasive, iar scăderea randamentului faradaic nu depăşeşte ~1%, dacă în baie lipsesc ionii Cl^-; în prezenţa acestora, dizolvarea Fe este favorizată, procesul desfăşurîndu-se cu un randament faradaic de 50—100% (v. tabelul 2). Extrem de periculoşi sînt produşii de oxidare anodică ai acizilor carbonici:

$$R-CH_2-COOH + H_2O \rightarrow R-CH_2-OH + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Cuplarea Kolbe (v. *Electrosinteza organică*) nu joacă un rol semnificativ în condiţiile **e.v** iar prezenţa grupelor OH a fost evidenţiată prin cromatografie gazoasă. Dezvoltarea (îngroşarea) filmului se consideră ca proces secundar, guvernat de legea lui Faraday. Masa *m* a filmului este proporţională cu cantitatea de electricitate *Q*:

$$m = r_{\mathcal{S}} m_e Q, \qquad (1)$$

Tabelul 1

Date caracteristice pentru electrodepunerea vopselelor

Date chimice	Date electrice
Natura răşinii: acid policarboxilic Concentraţia grupelor ionice: ~1 mech/g Cifră de aciditate: 40—200 mg KOH/g Masa moleculară a răşinii: 10^3—$5 \cdot 10^4$ Concentraţia răşinii: ~10% (masă) Solvent: apă + ~10% solv. organic Baza: NR_3, KOH Grad de neutralizare: 35—90% Raport masic pigment/răşină: 70—130/100	Material electrodic: oţel, oţel fosfatat Depunere: anodică Densitate de curent: 1—5 mA/cm² Tensiune: 50—400 V Conductivitatea băii: ~10^{-3} Mho/cm Conductivitatea filmului: ~10^{-8} Mho/cm Intensitatea cîmp în baie: 1—5 V/cm Intensitatea cîmp în film: 100—500 kV/cm Consum de energie: 5 kWh/kg = 0,1 kWh/m³ Echivalent electrochimic: 1 kg/$\mathcal{S}$ Timp de depunere: 1—3 min Grosimea filmului: 20 μm

Tabelul 2

Efectul dizolvării anodice a unor metale în baia de acrilat de butil-acid acrilic (copolimer)

Metalul (polarizat anodic)	% metal în film	Randament faradaic pentru dizolvarea metalului
Fe (+ NaCl 10^{-2}M)	1,5	90
Fe	0,05	1,8
Al	0,037	5,0
Au	0,005	0,1
Zn	0,34	10,5
Ni	0,73	26
Cu	1,3	31

Condiţii de lucru: concentraţia băii: 10%
$pH = 7,7$
timp de electroliză: 1 min
tensiune la borne: 100 V

unde $r_{\mathcal{F}}$ este randamentul faradaic, iar m_e — echivalentul electrochimic. Acesta din urmă (v. tabelul 1) se corelează cu structura moleculară şi se poate exprima cu ecuaţia:

$$m_e = \frac{56\ 100}{\alpha\ \gamma\ \mathcal{F}} \qquad (2)$$

unde α este gradul de neutralizare, iar γ — cifra de aciditate a polielectrolitului (mg KOH/g polielectrolit). Viteza de creştere a filmului se obţine prin derivarea în raport cu timpul a ecuaţiei lui Faraday (1):

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_{\mathcal{F}}\ m_e}{d}\ i, \qquad (3)$$

unde l este grosimea filmului, d — densitatea lui, iar i — densitatea de curent. Se observă o creştere cu timpul a tensiunii, după o lege nu pe deplin elucidată, dar, în condiţii tehnologice, depunerea se efectuează la tensiune constantă. Formarea filmului se soldează cu o scădere a densităţii, la tensiuni coborîte; la tensiuni ridicate fenomenul este nesemnificativ. Deşi deocamdată puterea de pătrundere nu se poate exprima teoretic, se consideră că satisfacerea următoarelor condiţii conduce la o putere de pătrundere mare: (1) o rezistenţă ohmică mare a filmului, obţinută printr-o concentraţie mică, a grupelor ionice din film, concentraţie mică de cosolvent şi temperatură coborîtă; (2) o bună conductivitate a băii; (3) densitate de curent critică mică şi un echivalent electrochimic ridicat; (4) o tensiune disruptivă mare. Calităţile filmului depus (bună aderenţă şi absenţa porilor) se pot dirija prin: densitate de curent redusă, cînd bulele de gaz nu se generează în condiţii normale şi, graţie acumulării componentelor organice în stratul de difuzie, se poate realiza un grad de suprasaturaţie; o viscozitate mare, care reduce viteza de nucleaţie a bulelor; o creştere în trepte a tensiunii la brone, o convecţie forţată (agitare energică) şi o uşoară presurizare acţionează în sens pozitiv în ceea ce priveşte retardarea formării bulelor de oxigen gazos. Filme defecte, necorespunzătoare, se pot forma şi în urma unor efecte de încălzire (efect Joule) pînă la 100°C, cauzate de creşterea peste măsură a tensiunii (depăşirea tensiunii disruptive, care, de obicei este situată peste 200 V). Procesul catodic de e. v. este mai puţin utilizat, în ciuda unor avantaje nete în comparaţie cu alternativa anodică. Reacţia principală de coagulare constă în neutralizarea unor specii de răşini cationice:

$$\left[\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-NH \\ | \\ R'' \end{array}\right]^{+} + OH^- \rightarrow \begin{array}{c} R' \\ | \\ R-N \\ | \\ R'' \end{array} + H_2O,$$

cu ionii OH^- rezultaţi în urma descompunerii catodice a apei:

$$H_2O + e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^-.$$

Polarizarea negativă a catodului face imposibilă atît oxidarea electrochimică a răşinii cît şi coroziunea metalului. Mai mult, s-a găsit că depunerea şi implicit curbele de polarizare aferente nu depind de natura metalului catodic, chiar şi atunci cînd este vorba de diferenţe notabile între supratensiunile de descărcare a ionilor hidrogen (de exemplu Fe şi Pb). Materialele preferate azi pentru depunere catodică sînt poliesteri şi epoxiesteri, graţie densităţii excelente şi ale unei bune aderenţe şi flexibilităţi. Esterul poliacrilic:

nu conţine grupe esterice hidrolizabile pentru a forma produşi de masă moleculară mică, iar depozitul posedă proprietăţi superioare (albeaţă, duritate, aderenţă, rezistenţă anticorozivă etc.), dar preţ relativ ridicat, ceea ce limitează o aplicare largă. Mai nou, se recurge şi la depunerea catodică a unor răşini dotate cu excelente calităţi de protecţie anticorozivă (răşini epoxidice de amoniu sau aminice modificate, în special baze Mannich epoxidice modificate, provenite de la polifenoli şi lianţi conţinînd grupe de sulfoniu sau fosfoniu). Procedeul are şi avantajul stabilităţii substratului metalic în condiţiile de polarizare catodică. De cele mai multe ori lianţii sînt şi reticulanţi şi astfel devine inutil adaosul de polimeri suplimentari pentru reticulare în timpul coacerii. Pentru neutralizarea (parţială) a poliacidului se utilizează amoniac, amine şi KOH, iar pentru neutralizarea polibazei se recomandă acid acetic sau acid fosforic. Piesa ce urmează să fie acoperită cu vopsea este pretratată, pentru a se îmbunătăţi rezistenţa ei anticorozivă şi aderenţa vopselei. Cea mai frecvent utilizată (pe strat de fier) este depunerea unui strat de fosfaţi de zinc şi de fier, avînd grosimea de cîţiva microni. Curentul care trece prin celulă generează în porii filmului de fosfaţi un exces de ioni H_3O^+, care acţionează coroziv asupra filmului şi coagulant asupra răşinii din compoziţia vopselii. După depunerea vopselei se efectuează o clătire, prin scoaterea din baie a piesei/ansamblului; aderenţa trebuie să fie atît de bună încît cu un jet puternic de apă vopseaua să nu fie îndepărtată de pe piesă. Urmează apoi cea din urmă operaţie, cea de coacere, în domeniul cuprins între 160 şi 200°C, timp de 10—40 min. În legătură cu e. v., se pot face următoarele precizări:

— consumul energetic (ridicat, v. tabelul 1) poate fi micşorat prin ajustarea echivalentului electrochimic şi a gradului de neutralizare a răşinii;

— se constată o fracţionare în raport cu masa moleculară a polielectrolitului în timpul depunerii, filmul conţinînd fie componente cu masă moleculară superioară, fie inferioară faţă de polielectrolitul din baie;

— pigmentul este îmbogăţit în film;

— majoritatea aminelor tind să se acumuleze în baie, ceea ce impune intervenţie corectivă (introducerea de amine în deficit sau continua lor extracţie prin electrodializă, electrodializă catodică, schimb ionic sau ultrafiltrare);

— existenţa unui minim (ordinul 1 mA/cm²) şi a unui maxim de densitate de curent (ordinul de 10 mA/cm²): la minim se

constată o perioadă de inducție explicată prin nucleație, iar la maxim apare băşicarea depozitului, din cauza degajării abundente de gaz. Ambele limite depind de convecție;
— concentrația de polielectrolit recomandată: ~10%;
— deseori e. v. se operează cu program de tensiune, pentru a optimiza puterea de pătrundere şi a minimiza degajarea de gaz:
— frecvent, pe această cale, se depune doar cel dintîi strat de vopsea; un al doilea strat se poate depune numai dacă în cel dintîi s-a încorporat un pigment avînd conducție electronică. S-au cercetat şi alternative electrochimice de e.v, cum ar fi chemiforeza (autoforeza), utilizarea unor lianți neionici, în prezență de rășini ionice avînd rol de coloizi protectori (de exemplu depunerea particulelor fine de teflon din dispersie apoasă stabilizată cu acid perfluorooctanic) şi formarea filmului prin polimerizarea electrochimică a unui monomer dizolvat într-o soluție de electrolit. Nici una din acestea nu au dobîndit importanță practică.

Bibl.: Brewer, G. E. F., ed., *Electrodeposition of Coatings*, Advances in Chemistry Series, vol. 119, *Amer. Chem. Soc.*, Washington, D.C., 1973; Machu, W., *Elektrotauchlackierung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974; Beck, F., *Electrodeposition of Paint*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, edited by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, Plenum Press, London-New York, vol. 2, p. 537, 1981.

ELECTRODIALIZĂ, proces de difuziune a ionilor prin membrană peste care se suprapune acțiunea unui cîmp electric continuu. În fig. 1 se redă schema unui electrodializor (Wo. Pauli). Acesta se compune dintr-un compartiment central în care se află sistemul coloidal (de exemplu hidrosolul) supus purificării; el este izolat prin intermediul membranelor dializante *1* şi *2* de compartimentele laterale, unde sînt introduşi electrozii — de platină sau cărbune — ai sursei de curent. În compartimentele laterale circulă apă pură iar în cel central se găseşte un agitator. Electrodializorul poate fi utilizat şi la concentrarea sistemului coloidal. În acest scop se renunță la agitatorul din compartimentul central şi astfel

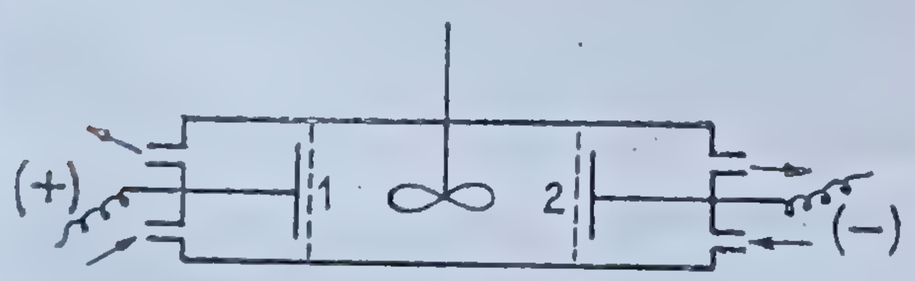


Fig. 1. Electrodializor.

particulele coloidale sedimentează, în timp ce în partea superioară a celulei apare un supernatant liber de coloizi; este aşa-numita *electrodecantare*. Dacă sistemul coloidal conține o cantitate mare de electrolit este preferabil să se efectueze în primul rînd o dializă simplă, deoarece, la o conductibilitate electrică ridicată a soluției s-ar putea degaja o cantitate mare de căldură care ar putea conduce la coagularea (denaturarea) solului; numai ulterior se trece la e. Una din dificultățile care apar în e. constă în faptul că majoritatea membranelor sînt încărcate electric negativ, şi deci sînt selectiv permeabile pentru cationi. Eliminarea acestui inconvenient se poate realiza prin impregnarea membranelor cu materiale care le pozitivează (de exemplu unii aminoacizi, proteine etc.) şi care deci facilitează accesul anionilor. Cationii prezenți în compartimentul anodic sau anionii din cel catodic pot fi „aspirați" de către sistemul coloidal supus purificării (din compartimentul central) — prin însăşi acțiunea cîmpului electric. Efectul poate fi eliminat prin utilizarea electrodializoarelor cu cinci compartimente (De Bruyn şi Troelstra). În procedeul de electrodializă apar inerent şi alte fenomene, cum sînt: eventuala descărcare a ionilor la electrozi, electroforeza particulelor (mult diminuată prin agitarea sistemului coloidal) şi electroosmoza mediului dispersant — determinată de încărcarea electrică a membranelor dializante. E. se utilizează în biochimia clinică — de exemplu în purificări, echilibrarea unui amestec de proteine cu o soluție tampon dată în vederea determinărilor electroforetice, de ultracentrifugare etc. Ea furnizează totodată o metodă de studiu a formării micelelor şi a determinării concentrației critice micelare a coloizilor de asociație. Alături de aplicații de laborator, e. a fost utilizată şi la scară industrială. De exemplu, zerul provenit din prepararea brînzei şi a cazeinei conține practic întreaga cantitate de lactoză din lapte şi de asemenea proteine. Datorită însă conținutului ridicat de săruri este preferabil ca zerul să fie supus e. înainte de consum. V. şi *Dializă*.

Bibl.: Overbeek, J. Th. G., *Phenomenology of Lyophobic Sistems*, în *Colloid Science* (Kruyt H. R., ed.), Elsevier, Amsterdam, 1952; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, București, 1969; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980.

ELECTROFIL, REACTANT ~, tip de reactant care are un deficit de electroni la atomul central şi manifestă afinitate pentru electroni sau pentru reactanți, posedînd la atomul central o pereche de electroni neparticipanți (reactanți nucleofili, Nu:⁻):

$$E^+ + e^- \rightarrow E, \qquad (1)$$

$$E^+ + Nu:^- \rightarrow E - Nu. \qquad (2)$$

Reacțiile (1) şi (2), definind caracterul electrofil al unui reactant, sînt frecvent întîlnite atît în chimia anorganică:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (3)$$

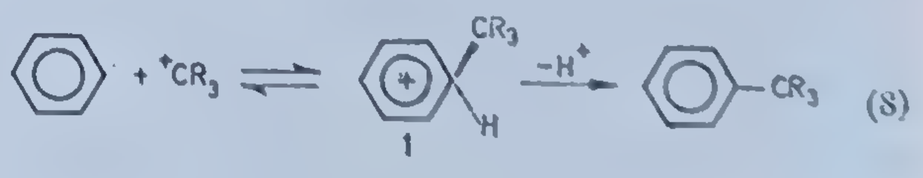
$$H_2\ddot{O}: + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (4)$$

$$H_3N: + BF_3 \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N} - \overset{-}{B}F_3 \qquad (5)$$

cît şi în chimia organică:

$$R_2C{=}O + e^- \rightleftharpoons R_2\dot{C}{-}O^- \qquad (6)$$

$$H_2O: + {}^+CR_3 \rightleftharpoons H_2\overset{+}{O}{-}CR_3 \rightleftharpoons H^+ + HO{-}CR_3 \qquad (7)$$



(8)

Exemplele date arată că reactanții electrofili pot fi cationi (Fe^{3+}, H^+, R_3C^+ etc.) sau molecule neutre (BF_3, $R_2C{=}O$ etc.), sarcina dată reactantului în reacțiile generale (1) şi (2) arătînd numai că acesta pe parcursul procesului îşi creşte sarcina negativă cu o unitate. Reactanții electrofili pot fi implicați în procese de transfer de electroni, reacții de oxido-reducere (de exemplu, reacțiile (3) şi (6)) sau în reacții cu nucleofili, substituții electrofile, adiții electrofile, echilibre acid-bază. Substituțiile electrofile (v. *Substituție electrofilă*) implică deplasarea unei specii deficitare în electroni (H^+, CO_2 etc.) de către reactantul electrofil:

$$E^+ + R - H \rightarrow E{-}R + H^+ \qquad (9)$$

$$E^+ + R - COO^- \rightarrow E{-}R + CO_2 \qquad (10)$$

atacul putînd avea loc fie la un atom de carbon saturat, fie la un atom de carbon aromatic (de exemplu, reacţia (8)). Adiţiile electrofile (v. *Adiţii, reacţii de ~*) pot avea loc la duble sau triple legături, aducţii formaţi fiind specii ionice instabile, de exemplu :

$$R_2C=CR_2 + E^+ \rightarrow \underset{\underset{2a}{\overset{+}{E}}}{R_2C\!\!-\!\!-\!\!CR_2} \text{ sau } \underset{\underset{2b}{E}}{R_2C-\overset{+}{C}R_2} \qquad (11)$$

$$2a \text{ sau } 2b + Nu:^- \rightarrow \underset{\underset{E}{|}}{\overset{\overset{Nu}{|}}{R_2C-CR_2}} \qquad (12)$$

sau pot fi produşi neutri, stabili :

$$R_2C=CR_2 + :CR_2 \rightarrow R_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CR_2\\ \diagup\diagdown\\ CR_2\end{matrix} \qquad (13)$$

Echilibrele acid — bază pot implica acizi Brönsted (AH) sau acizi Lewis (un exemplu pentru aceasta din urmă, reacţia (5) şi reacţia (14)) :

$$A + :B \underset{\leftarrow}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} A:B \qquad (14)$$

Considerînd un reactant de referinţă în procesul (14), se poate defini prin constanta de echilibru K afinitatea pentru electroni a reactantului electrofil, A, sau *electrofilicitatea* sa, respectiv caracterul nucleofil (nucleofilicitatea) a celuilalt reactant :

$$\log K = S_A S_B \qquad (15)$$

Relaţia (15) este o relaţie de energie liberă, de doi parametri, în literatură fiind cunoscute şi alte relaţii de acest gen. Dificultatea în a întocmi o scară a electrofilicităţii, aşa cum există o scară a nucleofilicităţii, constă în aceea că reactanţii electrofili în marea majoritate a cazurilor sînt specii instabile, ei luînd naştere din precursori mai stabili numiţi *purtători electrofili*. Purtătorii electrofili pot fi direct implicaţi în procesele electrofile discutate, fiind însă mult mai puţin reactivi. Astfel, purtătorul electrofil al protonului (reactant electrofil energic) este un acid Brönsted, AH. Acesta va putea fi direct implicat într-un proces de transfer de proton, de exemplu :

$$R-CH=CH_2 + H-A \rightleftharpoons R-\overset{+}{C}H-CH_2A^- \qquad (16)$$

dar reacţia (16) va decurge mult mai încet decît reacţia (17) implicînd un acid complet disociat :

$$R-CH=CH_2 + H^+ BF_4^- \rightleftharpoons \overset{+}{R}CH-CH_3\ BF_4^- \qquad (17)$$

În tabelul de mai jos se dau cîteva exemple de reactanţi electrofili şi purtători electrofili, mai des întîlniţi în practică :

Tabelul 1

Reactanţi electrofili şi purtători electrofili corespunzători

Reactant electrofil	Purtători electrofili corespunzători
H^+	Acizi Brönsted, AH (HCl, H_2SO_4, HCOOH etc).
Cl^+ (Br^+, I^+)	puţin reactiv : HO—Cl (HO—Br etc.) reactivitate medie : Cl—Cl (Br—Cl, Br—Br etc.) reactiv : $H_2\overset{+}{O}$—Cl etc.
NO_2^+	nereactiv : HO—NO_2 reactivitate medie : Cl—NO_2 reactiv : F—NO_2, $H_2\overset{+}{O}$—NO_2
R_3C^+	nereactiv : HO—CR_3 reactivitate medie : X—CR_3 (I > Br > Cl) reactiv : $\overset{+}{X}$—R ($R_2\overset{+}{O}$ > $R_3\overset{+}{N}$)
X_2C :(dihalocarbene)	Specii carbenoide, CX_3Li etc.
$AlCl_3$	Al_2Cl_6

Noţiunea de electrofil, respectiv nucleofil, nu este limitată numai la reacţii heterolitice. În ultimul timp se aplică destul de frecvent pentru a defini caracterul unui radical liber. Astfel, un radical avînd tendinţa să cîştige electroni se numeşte radical electrofil, R_E, cel care cedează electroni cu uşurinţă va fi un radical nucleofil, R_N. Un radical electrofil va reacţiona de preferinţă cu o alchenă nucleofilă, în timp ce unul nucleofil cu o alchenă electrofilă. Acest caracter diferit al radicalilor liberi stă la baza procesului de copolimerizare.

ELECTROFOR, termen generic acordat unui atom, unei grupări de atomi (funcţie organică), legăturii duble sau triple, legăturii heteroatomice (simple, duble sau triple) care prezintă reactivitate la transferul de sarcină heterogen (la unul din electrozii reactorului electrochimic) sau omogen (transfer de sarcină mediat) (v. şi *Electrocataliză*).

ELECTROFOREZĂ, fenomen de migrare a particulelor coloidale într-un cîmp electric ; cauza rezidă în existenţa stratului dublu electric de la suprafaţa particulelor. E. reprezintă un fenomen electrocinetic complementar electroosmozei (v. *Electroosmoză*). În e., faza dispersă constituită din particule (v. *Disperse, sisteme ~*) este în mişcare, mediul de dispersie lichid fiind (mai mult sau mai puţin) imobil ; la electroosmoză lichidul se deplasează prin capilarele sau microfisurile unui solid. Astfel este rezonabil să se admită pentru viteza de mişcare electroforetică a particulelor, sub acţiunea unui cîmp electric E, o ecuaţie formal identică celei pentru electroosmoză :

$$v_E = \frac{\zeta \delta D}{4\pi\mu} \qquad (1)$$

unde ζ este potenţialul electrocinetic (în planul de alunecare din interiorul stratului dublu), D — constanta dielectrică şi μ — vîscozitatea mediului (lichid). Se poate arăta că *ecuaţia* (1), de tip *Smoluchowski*, este valabilă pentru valori χr ridicate, unde r este raza particulelor coloidale, mărimea χ fiind dată de expresia :

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi \mathcal{F}^2 c z^2}{DRT}} \qquad (2)$$

în ecuația (2) $\mathcal{F}$ este constanta lui Faraday, c — concentrația electrolitului simetric de valență z, R și T având semnificațiile uzuale. Valoarea inversă $1/\chi$ reprezintă grosimea „efectivă" a stratului dublu electric (în aproximația Gouy-Chapman). Dacă produsul χr este relativ mic, în ecuația (1) coeficientul numeric 4π se înlocuiește cu 6π:

$$v_E = \frac{\zeta \mathcal{E} D}{6\pi\mu}, \tag{3}$$

ecuația (3) fiind cunoscută sub denumirea de *ecuația lui Hückel*. Ținînd cont de expresia (2) rezultă că ecuația (1) este valabilă, în principal, în cazul migrării particulelor în soluții concentrate de electrolit, în timp ce ecuația (3) se validează la concentrații mici. O ecuație generală pentru viteza de migrare electroforetică a particulelor sferice neconductoare a fost propusă de Henry (1931):

$$v_E = \frac{\zeta \mathcal{E} D}{6\pi\mu} f(\chi r), \tag{4}$$

unde $f(\chi r)$ variază între 1,0, pentru valori χr mici cînd se regăsește drept un caz particular ecuația (3) a lui Hückel, și 1,5 la valori χr mari, cazul ecuației (1) a lui Smoluchowski. Din fig. 1 se observă că acordul între experiment și teorie

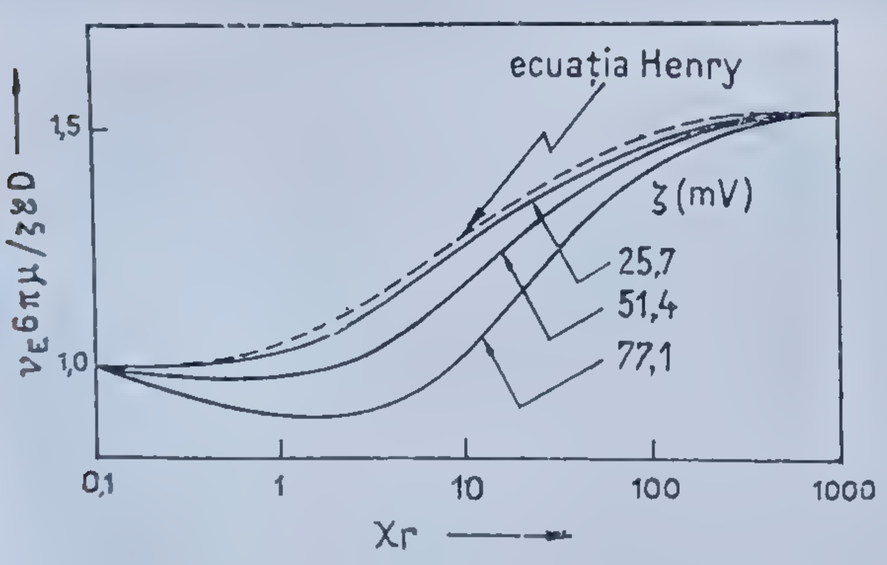


Fig. 1.

este bun numai la valori mici ale potențialului electrocinetic ζ. E. — deplasarea unilaterală a particulelor coloidale încărcate spre unul din electrozii sursei de curent continuu — este acompaniată totdeauna de un *efect electroosmotic*; acesta apare datorită migrării simultane a ionilor din stratul difuz, care antrenează și mediu de dispersie, spre celălalt electrod (vezi fig. 2). Apare astfel o *relaxare electroforetică*. Totodată

Fig. 2.

mișcarea particulei față de partea mobilă a stratului dublu electric conduce la o deformare a acestuia, deoarece este necesar un timp finit (timp de relaxare) pentru restabilirea simetriei originale prin difuziune și conducție. Asimetria părții mobile a stratului dublu se traduce printr-o forță adițională de retardare, cunoscută drept *efect de relaxare*. Overbeek și Booth (1950) au propus ecuații pentru particule sferice în care se iau în considerare atît retardarea cît și relaxarea și conductivitatea superficială (v. și *Electroosmoză*). Mai recent, Wiersema, Loeb și Overbeek (1966) au dezvoltat teoria folosind ecuații diferențiale care au fost rezolvate prin metode de analiză numerică utilizînd calculatoare. Sub raport experimental e. poate fi abordată în diverse moduri. Astfel se poate urmări *mișcarea limitei de separație* dintre sistemul coloidal și mediul de dispersie pur (sau lichidul auxiliar) în care au fost introduși electrozii sursei de curent (metodă similară cu cea din studiul vitezelor de migrare ale ionilor). Dispozitivele utilizate în acest caz sînt obișnuit tuburi în formă de U, cel mai perfecționat fiind cel propus de Tiselius (premiul Nobel, 1948). Metoda se poate aplica de exemplu în cazul amestecurilor de proteine, fiecare specie moleculară avînd o viteză electroforetică caracteristică, ceea ce permite separarea diverselor „fracțiuni electroforetice". În *microelectroforeză* se studiază migrarea particulelor dintr-o cameră (celulă) situată sub obiectivul microscopului (sau ultramicroscopului). Pentru a calcula din date experimentale viteza de migrare electroforetică v_E este necesar să se țină cont în primul rînd de faptul că, fiind un sistem de volum constant, în camera electroforetică are loc o continuă circulație a lichidului — mediu de dispersie — pentru restabilirea echilibrului hidrodinamic. Totodată, în apropierea pereților se poate produce un veritabil fenomen de electroosmoză. Dacă se notează cu v viteza cu care se deplasează lichidul, viteza observată va fi:

$$v_{obs} = v + v_E \tag{5}$$

În timp ce v_E este evident o mărime constantă la oricare adîncime x a camerei, v și v_{obs} se schimbă odată cu nivelul la care se face observarea. Se poate evalua însă adîncimea camerei la care viteza lichidului este nulă $(x)_{v=0}$ și deci în ecuația (5) $v_{obs} = v_E$. De exemplu, în cazul camerei cilindrice de rază r, $(x)_{v=0} = 0{,}707\ r$. Dacă problemele analitice (de separare) sînt prioritare și nu cele relative la determinarea mobilității, se recurge la așa-numita e. *zonală*. În acest caz deplasarea particulelor are loc prin capilarele (ce conțin soluții de electrolit) ale unor materiale poroase. La suprafața capilarelor se poate produce adsorbția particulelor supuse ea pentru a elimina acest dezavantaj, se recomandă adsorbția prealabilă a unor compuși mai activi din punct de vedere superficial, dar electroforetic inerți. Materialul poros cel mai frecvent utilizat a fost mult timp hîrtia de filtru, dar mai recent prezintă interes și alte sisteme cum ar fi acetatul de celuloză, gelurile de amidon, poliacrilamida etc. Puterea de rezoluție a acestor geluri este deosebită, deoarece acționează totodată drept adevărate site moleculare (ceea ce reprezintă un factor adițional de separare). De exemplu, în gelul de poliacrilamidă, serul din sînge poate fi separat în aproximativ 25 de componenți, în timp ce prin e. pe hîrtie sau prin metoda migrării limitei de separație (Tiselius) apar numai 5 componenți. E. prezintă multiple aplicații. Astfel, în industria porțelanului, în scopul purificării caolinei, particulele fine, suspendate în soluție alcalină, sînt încărcate negativ și drept urmare ele se depun electroforetic pe un tambur rotitor de plumb încărcat pozitiv. Aici se produce totodată și deshidratarea caolinei prin electroosmoză, impuritățile mai grosiere și particulele pozitive de oxizi de fier fiind apoi antrenate de un curent de apă. Prin analogie cu nichelarea, argintarea etc., diferite piese metalice sau țesături pot fi acoperite cu un strat fin de cauciuc prin precipitarea electroforetică a particulelor de latex (electric negative). Similar se pot realiza acoperiri cu grafit, diverse vopsele etc. E. are de asemenea numeroase aplicații în biologie și în biochimia clinică. Un important aspect al e. în abilitatea sa de a separa materialele pe baza mobilității lor diferite, este imunoelectroforeza. În această tehnică se folosesc reacții imunochimice

cunoscute între antigen și anticorp pentru identificarea proteinelor separate pe cale electroforetică.

Bibl.: Wiersema, P. H., et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78 (1966); Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980; Hunter, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, 1981; Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (2-nd ed.) M. Dekker, New York and Basel, 1986.

ELECTROFORMARE v. **GALVANOTEHNICĂ**

ELECTROFOTOGRAFIE (sau *xerografie*), fenomen care are la bază formarea unei imagini latente a unui obiect pe un strat de material sensibilizat, expus la lumina reflectată de acest obiect. Imaginea latentă constă în distribuția de sarcini electrostatice obținute prin expunerea la lumină a suprafeței acoperite cu un material fotoconductor. Lumina incidentă neutralizează sarcinile superficiale, iar zonele neiluminate rămîn încărcate. În timpul „developării", particulele încărcate sînt atrase (extrase) de pe suprafață. E. este cel dintîi exemplu de aplicare largă a electronicii semiconductorilor necristalini. Materialele inițiale au fost seleniul și aliaje ale acestuia, Cu, As și Te, amorfe. Mai apoi s-au lansat o serie de compuși organici cu transfer de sarcină și coloranți. Fenomenul a stimulat cercetările asupra materialelor semiconductoare necristaline, în general. Metoda este veche, datînd din 1777, cînd Lichtenberg vizualiza descărcările electrice în pulberi de materiale izolatoare. Evoluția e. (xerografiei) s-a dezvoltat în două direcții diferite: cea dintîi recurge la un strat fotoconductor de Se amorf, depus pe un metal (aluminiu). În acest procedeu imaginea developată este transmisă pe hîrtie obișnuită. Cea de-a doua utilizează hîrtie specială acoperită cu un strat subțire de ZnO încorporat într-un polimer. Imaginea electrostatică și developarea ei se efectuează direct, pe hîrtia specială. Potențialul de suprafață creat de sarcinile electrice care sensibilizează suprafața semiconductoare înainte de expunere trebuie să se păstreze cît mai constant, în cursul operațiilor (în afara zonelor luminate). Aceasta necesită o rezistivitate intrinsecă (la întuneric) a stratului fotoconductor de 10^{16} Ω·cm. În timpul expunerii, fotoreceptorul încărcat primește lumina reflectată de suprafața ce trebuie reprodusă; în zonele luminate, potențialul fotoreceptorului scade, din cauza curentului indus perpendicular pe suprafața sa, în urma apariției fotoinduse a sarcinilor (fig. 1). Dacă potențialul de suprafață era inițial pozitiv, electronii fotoinduși neutralizează sarcinile pozitive superficiale, în timp ce golurile create paralel vor traversa izolatorul în sens opus și vor neutraliza sarcinile negative fotoinduse de aluminiu. Pentru a menține contrastul imaginii, conductivitatea laterală trebuie să fie neglijabilă. Inițial, materialul fotoconductor era un compus amorf al seleniului. Compania Xerox a introdus, ulterior, aliaje ale seleniului (de exemplu cu As sau cu Te) în aparatele fabricate de ea. Ele sînt superioare, prin caracteristici bine adaptate scopului: randament cuantic satisfăcător, caracter pancromatic bun, în domeniul vizibil (absorbția corectă a luminii vizibile reflectate de document, indiferent de culoare); o bună mobilitate a purtătorilor de sarcină (în intervalul de timp ce separă două expuneri succesive purtători fotoinduși dispers; de exemplu, în aparatul capabil să execute 60 copii/minut, sarcinile fotoinduse traversează materialul semiconductor într-o fracțiune de secundă); posibilitatea de-a realiza, din aceste aliaje, filme foarte subțiri, de mare flexibilitate, cu suprafață mare, stabile în timp și reproductibile. Cu toate avantajele menționate, diverse companii au inițiat cercetări în direcția realizării unor materiale fotoreceptoare noi, mai bune, mai ieftine și emancipînd producătorii de aparatură, de constrîngerile impuse de brevete. Cercetările au explorat compușii organici, avînd posibilități potențiale imense, concretizate

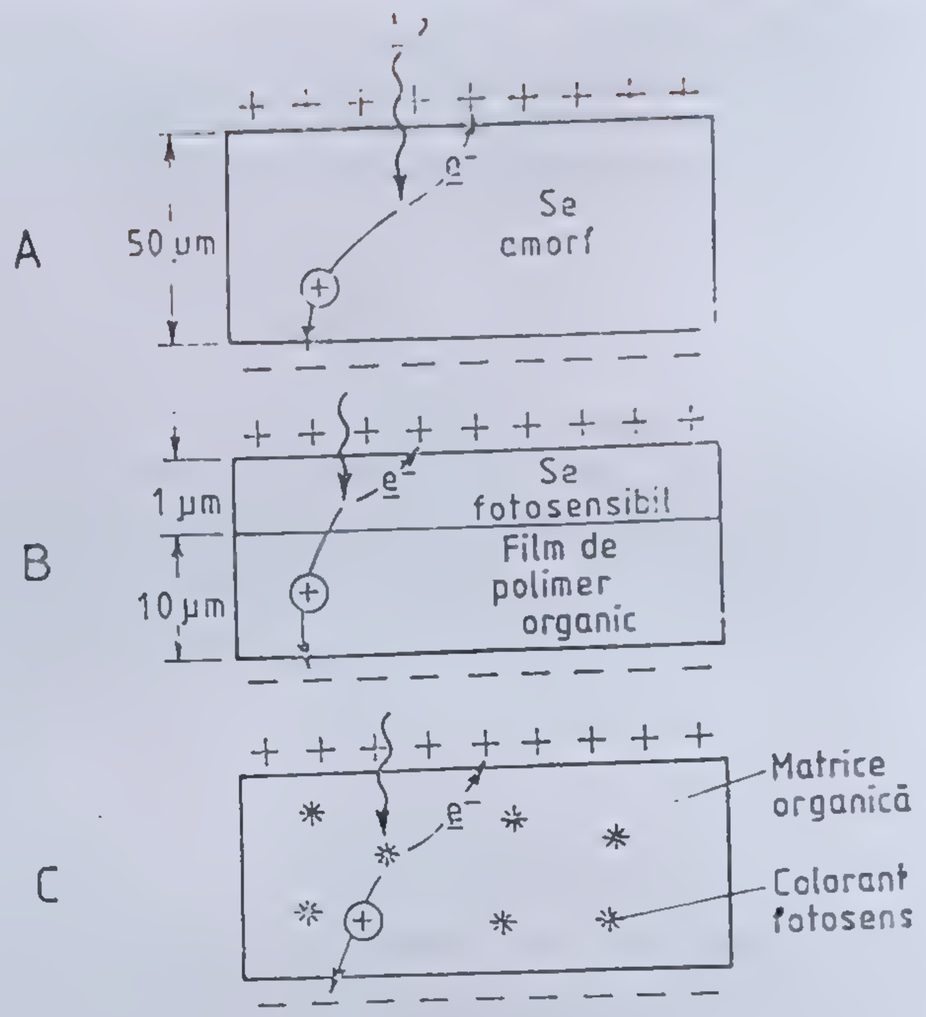


Fig. 1. Diverse materiale fotosensibile utilizate în electrofotografie. Fotogenerarea perechilor de electroni (e^-) și goluri ($\oplus$).

la începutul anilor '70 în două direcții: complecșii de transfer de sarcină (IBM) și polimerii organici avînd încorporați coloranți (Kodak). Un exemplu reprezentativ al celei dintîi categorii de compuși (ieftini și ușor realizabili) îl constituie complexul format de polimerul donor poli (*N*-vinil carbazona) cu acceptorul trinitrofluorenona. Complexul posedă o bandă de absorbție ce se întinde de-a lungul spectrului vizibil, de la ultraviolet pînă la 800 nm. Această extindere a benzii de absorbție în tot domeniul vizibil (componenții absorb în ultraviolet) se datorează transferului de sarcină, stimulat de iradierea cu lumină a componenților, în contact. Deoarece randamentul cuantic este inferior celui de la aliajele de seleniu, operația de xerocopiere necesită o iluminare mai intensă. De asemenea, mobilitatea purtătorilor de sarcină e mai mică decît la seleniu, cu cîteva ordine de mărime. Dar, grație straturilor foarte subțiri care se pot realiza cu acești complecși (~ 10 μm), timpul de traversare a sarcinilor prin film este sub o secundă. S-au pus la punct și sisteme constituite din două straturi: unul pe bază de Se, în care se creează sarcinile, foarte subțiri (~ 1 μm, fig. 1) și altul în care are loc transportul (film de transfer), pe bază de compuși organici (de exemplu poli (*N*-vinil carbazolul), prin care se propagă doar golurile, deoarece acesta nu este conductor al particulelor încărcate cu sarcină negativă (electroni). Cealaltă direcție, dezvoltată la Kodak, constă în dispersarea moleculară sau a unor cristalite de colorant într-o matrice organică de transfer; perechile formate în colorant sînt transmise prin masa de transfer, un polimer electric inert (de exemplu un policarbonat, în care se disemnează molecule de trifenilamină, care asigură transferul sarcinilor). În ultimii ani, o atenție deosebită s-a acordat înlocuirii developantului bazat pe neutralizarea electrică a sarcinilor fotoinduse pe suprafața fotosensibilă, cu altul, bazat pe fenomenul de magnetism. Acțiunea acestui developant se desăvîrșește cu ajutorul unei perii magnetice. O tehnică recent pusă la punct în Japonia, la compania Canon, constă în developarea prin proiectare, care constă în propulsarea în aer, pornind de la un rulou magnetic, a developantului magnetic, pe suprafața fotoreceptorului, iar apoi pe hîrtie. Metoda nu apelează la contactul

cu fotoreceptorul, și astfel se prelungește viața acestuia din urmă, dar este complicată. Trebuie să se menționeze că cercetări recente asupra revelatorilor au permis realizarea și a xeroceptei color, avînd la bază diverse tehnologii.

ELECTROGRAVIMETRIE, metodă de analiză cantitativă, bazată pe separarea unei specii chimice prin electroliză cu depunerea sa într-o formă solidă pe un electrod metalic (catod sau anod) și cîntărirea electrodului înainte și după depunerea acestei specii. Dacă depunerea speciei chimice prin electroliză este cantitativă, diferența dintre masa electrodului cîntărit la balanța analitică, după și înainte de electroliză, permite calculul cantității din această specie chimică în proba analizată. Prin e. se determină ioni ai metalelor care se depun sub formă de metal pe catod, sau sub formă de oxid pe anod. Pentru a realiza separarea cantitativă a speciilor chimice prin electroliză (depunere succesivă pe electrod), procesul de electroliză trebuie condus prin controlul riguros al parametrilor operaționali de proces, dintre care potențialul de depunere joacă primul rol. În cazul sistemelor rapide (Ag, Zn, Cu etc.), potențialul de depunere al uneia din specii se poate aprecia cu ușurință din valoarea potențialelor de echilibru ale speciilor prezente în probă și care sînt calculabile cu relația lui Nernst, cunoscînd potențialele standard și concentrațiile speciilor prezente. Astfel, în cazul separării și implicit determinării prin e. a ionilor Ag^+ și Cu^{2+} dintr-o soluție de Ag_2SO_4, 0,1 mol · dm^{-3} și $CuSO_4$, 0,5 mol · dm^{-3} la $pH = 0$, reacțiile electrochimice posibile și potențialele lor de echilibru sînt :

a) *la catod* :

$$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Cu,\ E_e = 0{,}34 + 0{,}029 \lg [Cu^{2+}] = 0{,}31\ V$$

$$Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag,\ E_e = 0{,}80 + 0{,}059 \lg [Ag^+] = 0{,}74\ V;$$

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2,\ E_e = 0{,}00 + 0{,}059 \lg [H^+] = 0{,}00\ V;$$

b) *la anod* :

$$2SO_4^{2-} - 2e^- \rightleftarrows S_2O_8^{2-},\quad E_e = 2{,}0\ V;$$

$$Ag^- - e^- \leftrightarrows Ag^{2+},\quad E = 2{,}0\ V;$$

$$2HOH - 2e^- \leftrightarrows O_2 + 4H^+,\ E = 1{,}23 + 0{,}05 \lg [H^+] =$$

$$= 1{,}23\ V;$$

Dintre speciile chimice capabile să se reducă, aceea cu potențial de echilibru cel mai mare se va reduce prima la catod, iar dintre speciile capabile să se oxideze, aceea cu potențialul de echilibru cel mai mic se va oxida prima la anod. În exemplul dat, aceste specii sînt : Ag^+ care se reduce la catod și HOH care se oxidează la anod. Electroliza va avea loc deci la o tensiune aplicată :

$$(E_A - E_C) \geqslant (1{,}23 - 0{,}74) \geqslant 0{,}40\ V$$

Prin electroliză, concentrația ionilor Ag^+ în soluție se micșorează și ca urmare potențialul său de echilibru scade în valoare. Cînd E_e pentru Ag^+ ajunge la valoarea de 0,31 V, va începe și reducerea ionilor de Cu^{2+}, dar în acest moment concentrația de Ag^+ în soluție a scăzut la $3 \cdot 10^{-3}$ mol · dm^{-3}, concentrație cu totul neglijabilă în raport cu cea inițială de 0,1 mol · dm^{-3}. În cazul sistemelor lente sau al producerii unor reacții secundare, este recomandată trasarea curbelor curent — potențial care permit să se determine condițiile de realizare ale separării prin electroliză. De exemplu, pentru reducerea ionilor de Ag^+ curbele $i = \varphi(E)$ sînt reprezentate grafic în fig. 1. La potențiale mai mici decît

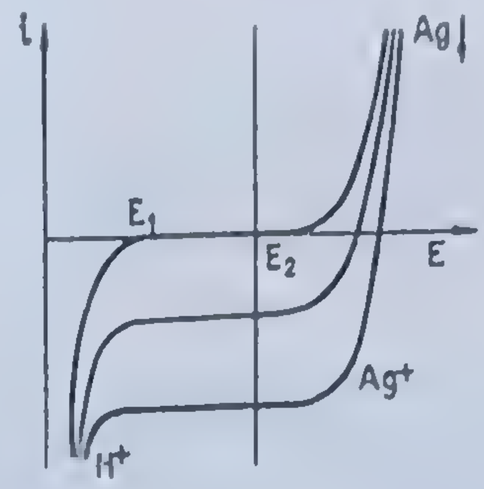


Fig. 1. Curbele $i = \varphi(E)$ pentru reducerea ionilor Ag.

E_1 se reduc simultan și ionii de H^+ cu degajare de H_2 pe catod. Pentru reducerea numai a ionilor de Ag^+ este necesar să se impună catodului un potențial mai mare decît E_1, de exemplu E_2. Aparatura în e. este în principiu identică cu cea folosită la orice electroliză, componentele principale fiind potențiostatul cu ajutorul căruia se poate impune o tensiune constantă (în condiții date și un potențial constant electrodului de lucru) și electrozii de lucru pe care se realizează depunerea. Electrozii sînt confecționați dintr-un metal inatacabil, de obicei din platină sau dintr-un aliaj platină-iridiu. Dacă metalul depus pe electrod formează aliaje cu platină, electrodul trebuie acoperit în prealabil cu un strat dintr-un alt metal adecvat, de exemplu argint sau cupru. Această acoperire se face tot prin electroliză și are ca scop protejarea electrodului. Stratul de argint sau de cupru se dizolvă în final o dată cu depunerea metalului analizat. Forma electrozilor este diversă, dar electrozii cei mai folosiți în e. sînt realizați în forma a doi cilindri concentrici, fiecare construit din plasă deasă de fir de platină sau aliaj platină — iridiu. Diametrul cilindrului catodic este mai mare decît diametrul celui anodic. Fiecare din cei doi electrozi cilindrici este sudat la un fir gros de platină care permite legarea la sursa de curent și totodată fixarea în celule de electroliză. Soluția supusă electrolizei, cu un volum cunoscut, este agitată mecanic. Sfîrșitul depunerii speciei care se analizează se verifică prin prelevarea unui volum foarte mic (o picătură) din soluția de electrolit și efectuarea unei reacții de identificare specifică și foarte sensibilă. Durata electrolizei depinde de cantitatea din specia chimică analizată în probă, de intensitatea curentului de electroliză, de viteza de agitare a soluției și de reacțiile secundare care se produc cu consum de energie electrică, prin electroliză. În unele cazuri, potențialul de lucru se poate fixa mai simplu, fără să se apeleze la aparatură specială (potențiostat). În acest scop, se poate adăuga în soluția supusă electrolizei o altă specie chimică care să nu împiedice depunerea speciei analizate și care să împiedice depunerea speciilor interferente în analiză. De exemplu, în cazul depunerii plumbului sub formă de PbO_2 la anod, în scopul determinării lui prin e., trebuie să se evite depunerea simultană a unei părți din plumb pe catod prin reducere la metal. În acest scop, se poate adăuga în soluție o sare de cupru în exces, cînd pentru o intensitate de curent, chiar mare, potențialul catodului este fixat la o valoare practic constantă prin reducerea cuprului, valoare la care plumbul nu se reduce. De asemenea, pentru a reduce și depune pe catod ionul Ag^+ în prezență de Cu^{2+}, se adaugă soluției o sare ferică. În aceste condiții, chiar la intensități foarte mari de curent se reduce mai întîi ionul Ag^+ și apoi Fe^{3+} la Fe^{2+}, aceasta din urmă fiind reoxidat la anod. Prezența ionului Fe^{3+} face ca potențialul catodului să nu ajungă la valoarea la care să înceapă reducerea și

deci depunerea ionului Cu^{2+}. Prezența clorurilor în soluțiile supuse analizei prin e. poate produce atacarea anodului de platină prin reacția:

$$Pt + 6Cl^- - 4e^- \rightleftarrows PtCl_6^{2-}$$

Această reacție poate fi evitată prin introducerea în soluție a unui reducător care să poată fi oxidat mai ușor decît platina și care să nu provoace perturbări prin el însuși sau prin produșii săi de oxidare, ca de exemplu hidroxilamina:

$$NH_2 - OH + e^- \rightarrow 1/2N_2 + HOH + H^+.$$

Starea fizică a depozitului format pe electrodul de lucru are o importanță deosebită în e. Metalele se depun, de exemplu, sub formă macrocristalină, pulverulentă sau spongioasă, și sub formă microcristalină. Caracterul depunerii depinde de parametrii operaționali ai electrolizei, ca: densitatea de curent pe electrod, temperatura, viteza de agitare, prezența agenților complexanți etc. Sînt favorabile depunerile microcristaline aderente pe electrod, care se obțin la densități mici de curent și regim controlat, prestabilit de agitare și temperatură. Prezența agenților complexanți favorizează depunerile microcristaline. Degajarea simultană a hidrogenului care împiedică formarea de depuneri aderente trebuie evitată prin fixarea potențialului electrodului de lucru la valori la care aceasta nu se degajă. Densitățile de curent convenabile în e. sînt cuprinse între 10^{-3} și 10^{-2} amperi/cm^2.

Bibl.: Charlot, G., Badoz — Lambling, J., Trémillon, B., *Les réactions électrochimiques. Méthodes électrochimiques d'analyse*, Masson, Paris, 1966; Popa, Gr., Croitoru, V., *Chimie analitică cantitativă. Gravimetria.*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Luca, C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

ELECTROHIDRODIMERIZARE, dimerizare sau cuplare reductivă a compușilor organici nesaturați, de regulă olefine activate, realizată prin reducere catodică și caracterizată prin formarea unei noi legături carbon-carbon, care unește cele două molecule de reactant, concomitent cu legarea cîte unui atom de hidrogen la fiecare moleculă. Decurge după schema generală:

$$2\,X-\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{\diagdown}{\overset{\diagup}{C}} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow X-\underset{|}{CH}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{CH}-X$$

Deosebit de importantă în cazul acrilonitrilului (ACN), al cărui produs de e. este adiponitrilul (ADN), materie primă utilizată în fabricarea poliamidei-6,6 (nylon-6,6). Reacția de e. a ACN a fost studiată în anii de început ai deceniului al 7-lea, iar în 1965 a început producția industrială (la Monsanto) printr-o tehnologie pusă la punct de Baizer. S-a arătat că, în condițiile sintezei, transferul celui dintîi electron la molecula de ACN este determinat de viteză și reacția este de ordinul întîi în raport cu ACN și H_2O (care joacă rol protogen). Etapa constituie exemplu de transfer concertat de electron și proton:

$$CH_2=CH-CN + e^- + H^+ \rightarrow .CH_2-CH_2-CN + e^- \rightarrow$$

$$\rightarrow {}^-CH_2-CH_2-CN;$$

Dacă nu se iau măsuri de precauție, anionul se protonează în etapă subsecventă și rezultă propionitril ($^-CH_2=CH-CN + HA \rightarrow CH_3-CH_2-CN + A^-$). Dimerizarea este favorizată de modificarea stratului de electrolit adiacent catodului și anume, prin utilizarea unor săruri cuaternare de amoniu (tetraalchil amoniu). Cationii liofili, tensioactivi, se adsorb puternic pe suprafața electrodului, de unde alungă moleculele de apă sau un alt compus protogen. În acest fel, activitatea protonilor scade, satisfăcînd doar necesarul pentru transferul concertat de proton și electron la molecula de ACN și permițînd desfășurarea adiției Michael:

$$NC-CH_2-CH_2^- + CH_2=CH-CN \rightarrow$$

$$\rightarrow (NC-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CN)^-,$$

cu un randament de curent de 95% și unul masic de 90%. Desprinzîndu-se de pe suprafața catodului și difuzînd spre volumul soluției, anionul-dimer se protonează, dînd produsul de reacție dorit: $NC-(CH_2)_4-CN$. Prin generalizare, sînt considerate reacții de e. și procesele de genul:

$$2R-\underset{\|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}-Y + 2e^- + 2H^+ \rightarrow R-\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}-R,$$
$$\qquad\qquad\qquad

de preparare a unor substanțe anorganice sau organice (v. *Electrosinteză*), la regenerarea acumulatoarelor (încărcare) ș.a. E. *apei* este cea mai bine cunoscută și mai simplă metodă de preparare a hidrogenului pur, la scară de laborator sau industrială; hidrogenul se colectează la catod, iar oxigenul la anodul celulei de e. Celulele de e. se clasifică în două mari categorii: tip cuvă, având electrozi monopolari (fig. 1) și

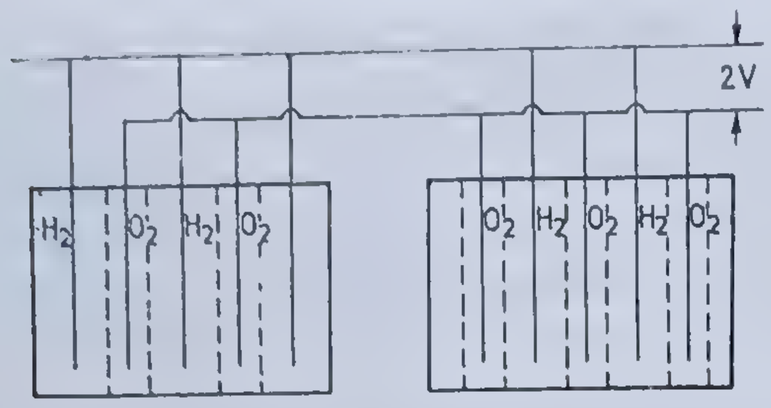


Fig. 1. Celulă de electroliză tip cuvă, cu electrozi monopolari

tip filtru presă, având electrozi bipolari (fig. 2, v. *Electrod*). Pe electrozii monopolari, având formă de plăci și poziționare verticală, se desfășoară un singur proces (descărcarea hidrogenului — catod; descărcarea oxigenului — anod). Electrozii

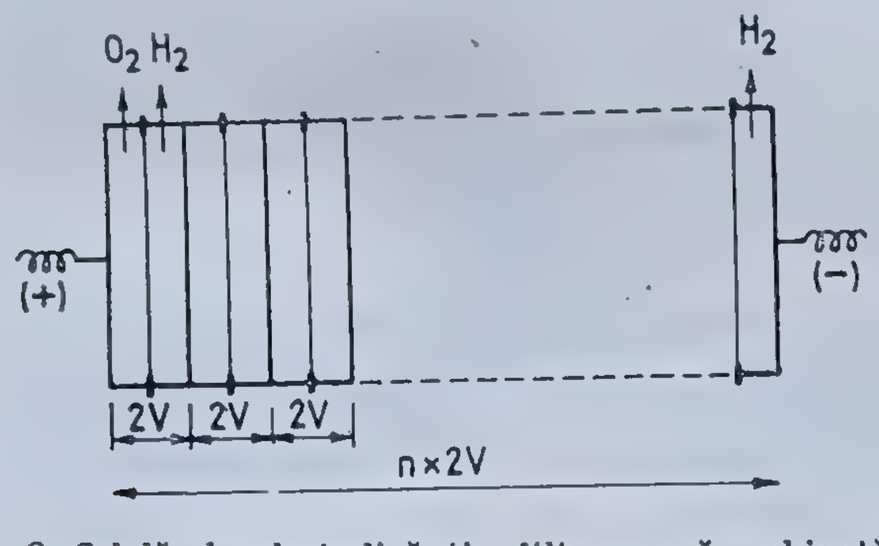


Fig. 2. Celulă de electroliză tip filtru presă, echipată cu electrozi bipolari.

monopolari se pot construi cu suprafețe foarte mari (structură poroasă), ceea ce permite alimentarea cu curent de mare intensitate; prin conectarea în paralel a celulelor, tensiunea este mică (~2 V). Electrozii bipolari, cu excepția celor terminali, au polarități opuse pe cele două fețe. Pentru evitarea amestecării gazelor, electrozii se separă cu diafragme. Circulația electrolitului în celulă se realizează prin efect de gaz lift. Fiecare electrod bipolar este legat în serie cu ceilalți, prin intermediul electrolitului. De aceea, celulele echipate cu electrozi bipolari se caracterizează prin tensiune ridicată și intensitate de curent mică. Gruparea modulelor (indiferent că sînt electrozi mono- sau bipolari) se poate realiza și în variantă mixtă, serie și paralel, în funcție de cerințele concrete ale instalației (fig. 3 a și b). Astăzi, celulele se comercializează în tip bipolar, utilizează catozi de oțel, oțel inoxidabil sau nichel și anozi de nichel, soluție apoasă de KOH 25—35% și lucrează la 60—90°C. Densitatea de curent cu care se generează hidrogenul este cuprinsă între 100 și 300 mA/cm², la tensiunea de 1,9...2,2 V, cu un randament faradaic de 70—80%. Un tip nou, neconvențional, de celulă de e. inspirat din pilele de combustie realizate la General Electric, are la bază electrolit polimer solid (Nafion: politetrafluoroetilenă sulfonată). Pe cele două fețe ale membranei (în stare umedă și în formă acidă transportă ioni hidrogen) se găsesc fixate straturi de electrocatalizori, care joacă rolul de electrozi; aranjamentul este bipolar (fig. 4). În

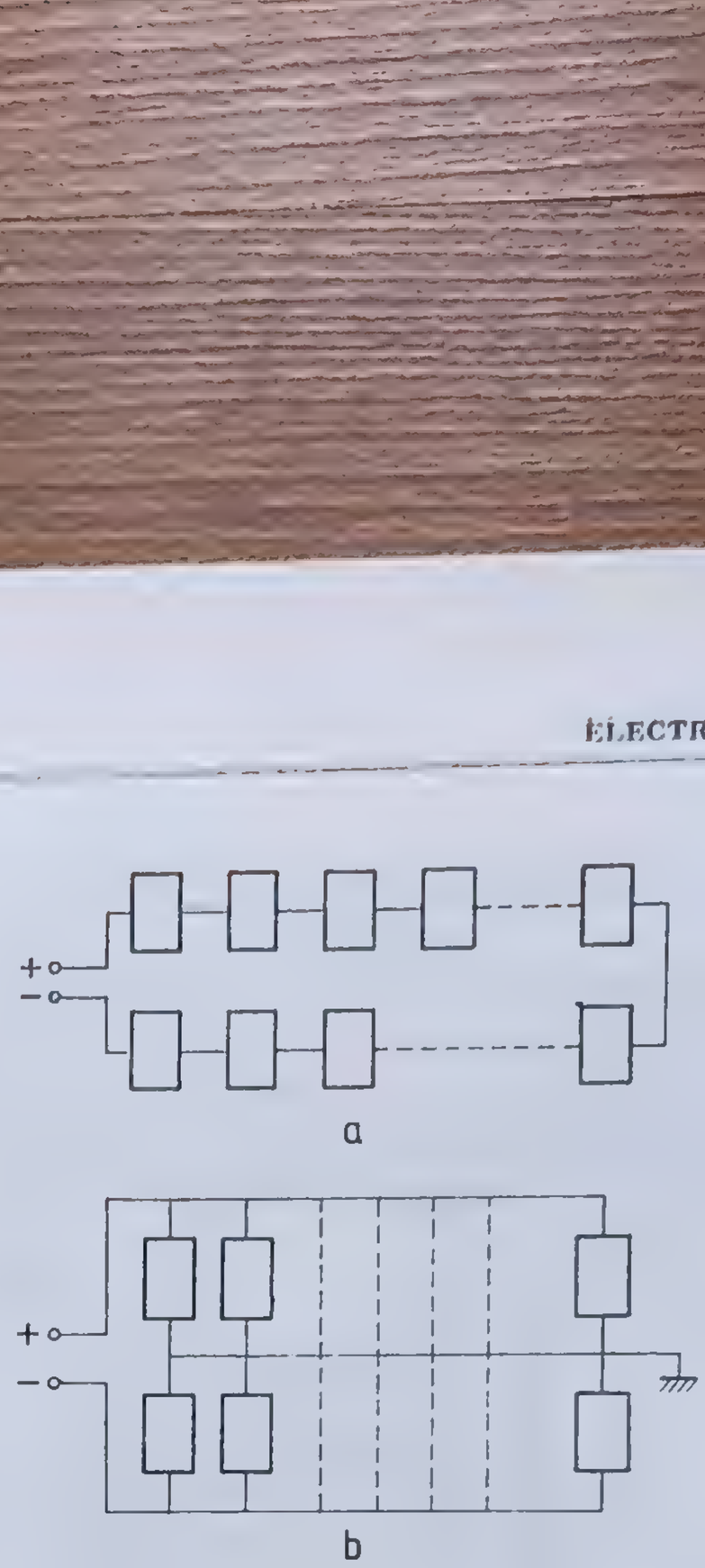


Fig. 3. Legarea în serie a celulelor cu electrozi monopolari (a); legarea mixtă (serie — paralel) a celulelor cu electrozi bipolari (b).

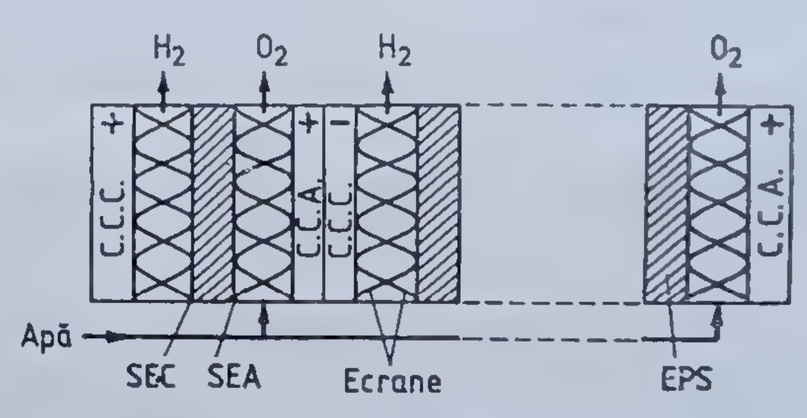


Fig. 4. Celulă de electroliză a apei, echipată cu electrolit polimer solid, în aranjament bipolar. SEC: strat electrocatalitic catodic; SEA: strat electrocatalitic anodic; EPS: electrolit polimer solid; CCC: colector de curent catodic; CCA: colector de curent anodic.

fig. 5 este schițat bilanțul de masă și de energie, pentru cazul celulei în formă de cuvă, echipată cu electrozi monopolari, iar în fig. 6 este redat fluxul tehnologic al unei instalații dotate cu celule de e. Brown-Boveri, avînd electrozi bipolari. Reacției globale de descompunere a apei $\left(H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2\right)$ îi este asociată o entalpie normală standard $\Delta H^\circ = 68{,}3$ kcal/mol și o entalpie liberă $\Delta G^\circ = 56{,}69$ kcal. Aceasta din urmă corespunde unei tensiuni de 1,23 V, iar diferența dintre ΔH° și ΔG° corespunde entropiei de reacție și se poate compensa prin furnizare de căldură sistemului sau preluare de căldură din acesta. De aceea, la tensiuni la borne $E_B = 1{,}48$ V ($= -\Delta H/zF$) și mai mari decît 1,23V, celula de e. va funcționa ca un refrigerent, absorbind căldură din mediul ambiant, iar peste 1,48 V ca un generator de căldură; pentru a funcționa izoterm, căldura trebuie preluată (corecție termică prin schimbătoare de căldură). Tensiunea termoneutră valorează 1,48 V, dar în practică această valoare se depășește din cauza cantităților de căldură necesare pentru încălzirea apei alimentate în celulă și pentru evaporarea apei antrenată de gazele degajate de electrozi. Toate celulele de e. lucrează la $E_B > 1{,}48$ V și preluarea căldurii constituie problema cheie în proiectarea lor. Consumul de putere al celulei de e. este direct proporțional cu tensiunea

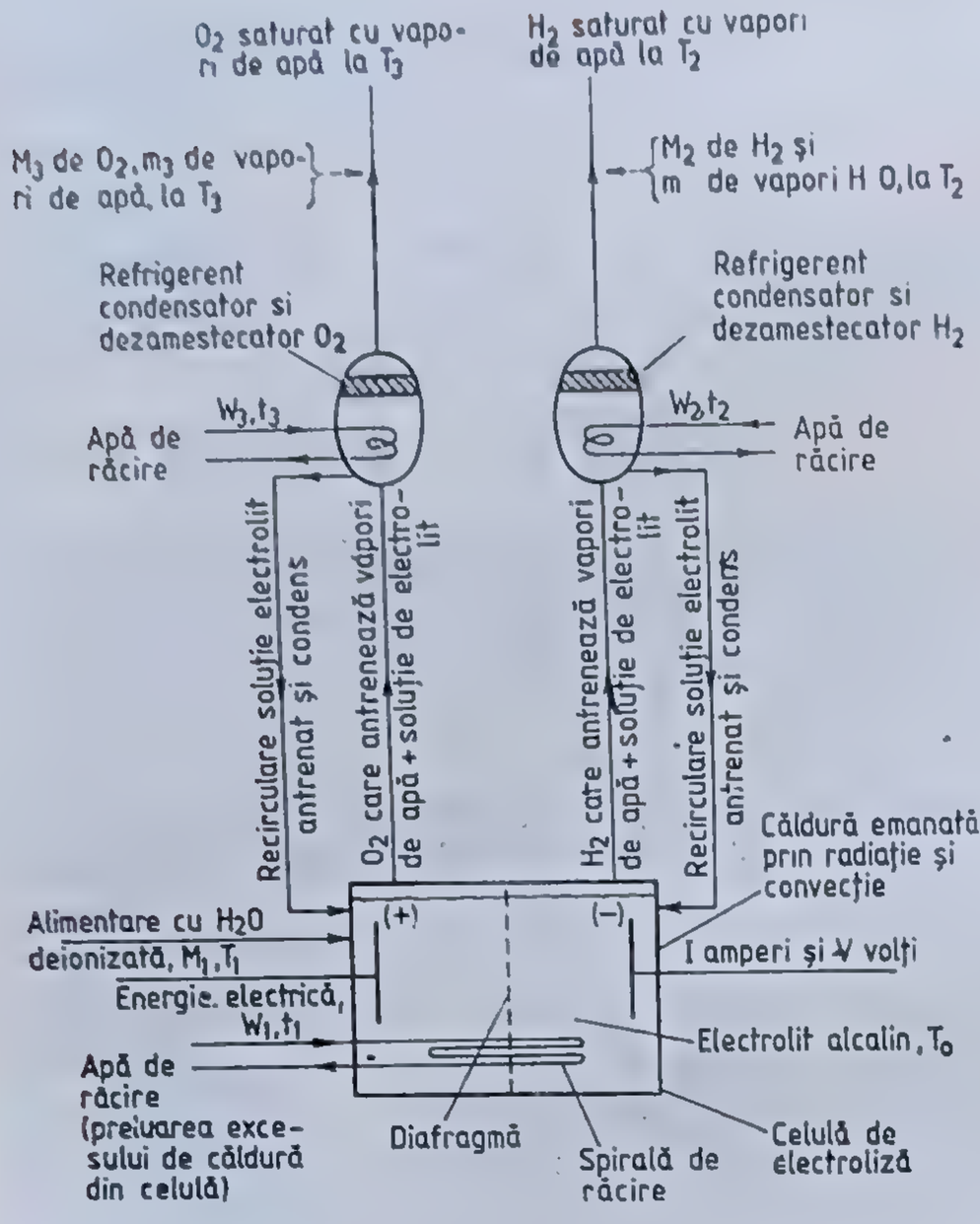


Fig. 5. Bilanţ de masă şi de energie într-o celulă de tip cuvă, echipată cu electrozi monopolari. W sînt mase de apă de răcire, alimentate la t ; M şi m — mase de apă ce pătrund în celulă şi respectiv mase de apă şi gaz ce părăsesc celula ; T — temperaturi ale electrolitului în celulă şi ale lichidelor şi gazelor care părăsesc celula, I — intensitatea, iar V — tensiunea la bornele celulei.

la bornele celulei şi invers proporţional cu randamentul de curent. Deoarece acesta din urmă este foarte apropiat de 100%, parametrul decisiv devine tensiunea la borne E_B, a cărui valoare se compune din următoarele contribuţii :

$$E_B = E_{rev} + \eta_{anod} + \eta_{catod} + \eta_\Omega + \eta'_\Omega \qquad (1)$$

unde E_{rev} corespunde valorii termodinamice (1,23 V, în condiţii normale standard), η_{anod} şi η_{catod} — suprapotenţialele de descărcare a gazelor la cei doi electrozi, η_Ω — căderea ohmică prin soluţia de electrolit şi η'_Ω — căderea ohmică prin conductorii metalici. Tabelul 1 conţine date caracteristice pentru componentele tensiunii la bornele celulei de electroliză, în condiţii date. Valorile suprapotenţialelor η_{anod} şi

Tabelul 1

Date caracteristice pentru tensiunea la bornele celulei de electroliză a apei (i=150mA/cm², la 75° C)

E_{rev}	= 1,19 V
η_{anod}	= 0,30 V
η_{catod}	= 0,30 V
η_Ω	=0,25 V (distanţa interpolară de 4 mm)
η'_Ω	=0,11 V
E_B	= 2,15 V

η_{catod} se minimizează prin inducere în electrozii celulei a unor efecte electrocatalitice (v. *Electrocataliză*). În lume funcţionează un mare număr de instalaţii industriale de preparare electrolitică a hidrogenului, avînd capacităţi diferite şi utilizînd echipament livrat de firme reputate în domeniu (v. tabelul 2).

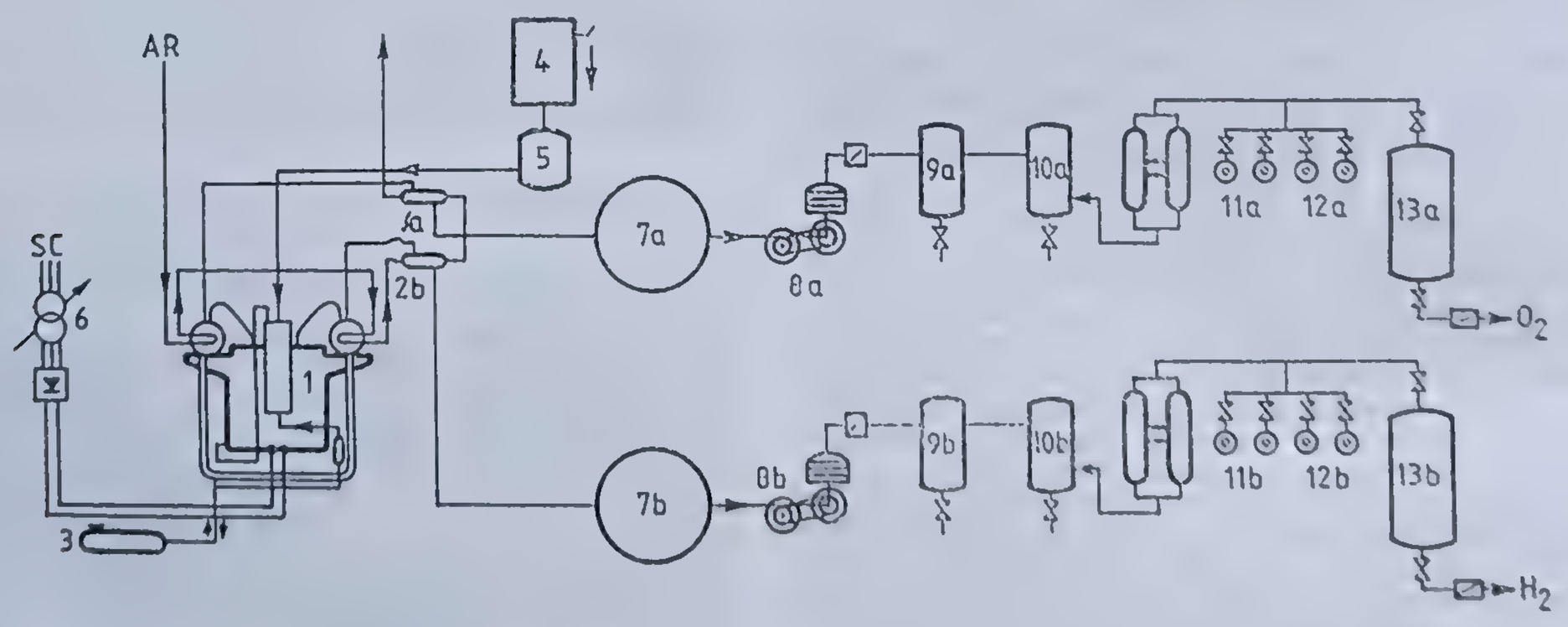


Fig. 6. Fluxul tehnologic într-o instalaţie industrială de electroliză a apei Brown-Boveri. 1 : Electrolizor ; 2a : refrigerent O_2 şi scruber ; 2b ; refrigerent H_2 şi scruber ; 3 ; rezervor electrolit ; 4 : deionizare apă de alimentare ; 5 : rezervor apă de alimentare ; 6 : transformator ; Ta : gazometru O_2 ; Tb : gazometru H_2 ; 8a : compresor O_2 ; 8b : compresor H_2 ;9a şi 9b rezervoare de stocare intermediară pentru O_2 şi H_2 ; 10a şi 10b : purificare O_2 şi H_2 ; 11a şi 11b ; uscător O_2 şi H_2 ; 12a şi 12b : staţii de umplere O_2 şi H_2 ; 13a şi 13b : rezervoare de stocare ; A : apă de răcire ; SC : sursă de curent.

Tabelul 2

Cîteva instalaţii industriale de fabricare electrolitică a hidrogenului

Locul	Furnizorul electrolizorului	Producţia $n \cdot m^3$ H_2/h
Nangal, India	De Nora	$3 \cdot 10^4$
Asuan, Egipt	Brown Boveri	$3{,}3 \cdot 10^4$
Ryukan, Norvegia	Norsk Hydro	$2{,}79 \cdot 10^4$
Ghomfjord, Norvegia	„ „	$2{,}71 \cdot 10^4$
Trail, Canada	Trail	$1{,}52 \cdot 10^4$
Cuzco, Peru	Lurgi	$4{,}5 \cdot 10^3$
Huntsville, Alabama, SUA	Electrolyser Corp.	$5{,}35 \cdot 10^2$

În fig. 7 sînt redate elementele constructive ale unei celule de e. furnizată de firma Norsk Hydro A.S. Tabelul 3 cuprinde date comparative între o celulă de e. dotată cu electrolit polimer solid (General Electric) şi celule obişnuite-

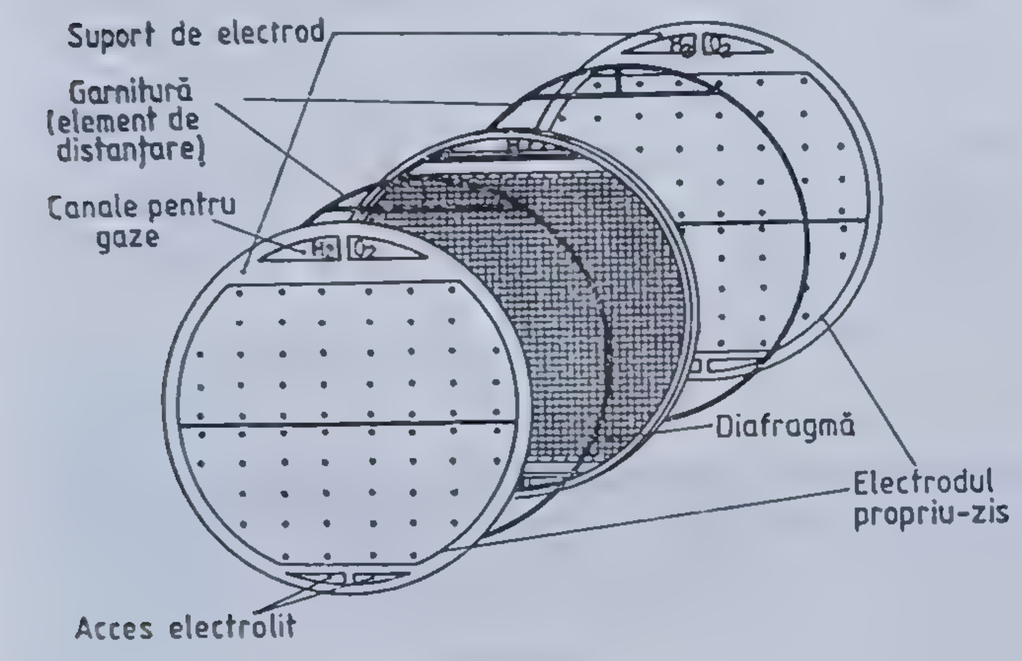


Fig. 7. Părţile constitutive ale unui element din celula de electroliză furnizată de Norsk Hydro.

Tabelul 3

Date şi parametri de operare pentru diverse celule de electroliză a apei

Furnizorul	Electrolitul	p_{H_2} atm	t °C	i mA/cm²	E_B V	Randament de tensiune
General Electric	Nafion	40	149	1080	1,7	87
Electrolyser	KOH 28%	1	70	134	1,9	78
Lurgi	KOH 25%	30	95	190	1,84	80
Norsk	„	1	80	175	1,75	83
Life Systems	KOH 35%	1	93	650	1,84	80

având ca electrolit soluţie apoasă de KOH ; se remarcă avantajele celei dintîi asupra celor din urmă. Astăzi se desfăşoară un apreciabil efort de cercetare pentru perfecţionarea procedeului electrolitic de preparare a hidrogenului. Astfel, se preconizează utilizarea unor depolarizanţi ai reacţiei anodice (de ex. H_2SO_3), cînd tensiunea la bornele celulei scade (teoretic) de la 1,23 la numai 0,17 V (condiţii normale standard). Se prevede o tensiune la borne reală de 0,8—1,0 V, la densităţi de curent de ~ 200 mA/cm², ceea ce ar putea reduce energia electrică cu 40—60%. Reacţia globală este $H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2$. O altă direcţie, dezvoltată în paralel cu construcţia de pile de combustie fierbinţi, vizează e. apei în stare de vapori, la ~ 1000°C, în celule cu electrozi sinterizaţi din Pt-ZrO_2 (70% Pt, în volum) şi electrolit solid de ZrO_2 stabilizat cu Y_2O_3. În fig. 8 sînt redate curbele de

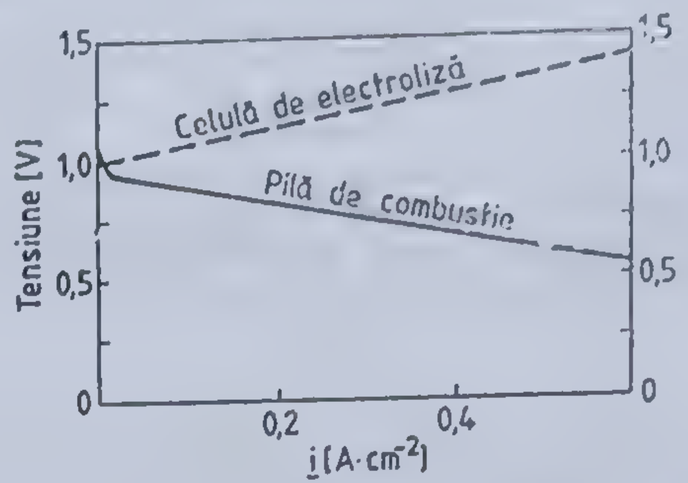


Fig. 8. Curbe de tensiune la borne — densitate de curent pentru o celulă de electroliză cu vapori de apă şi o pilă de combustie fierbinte (ambele funcţionează la — 1000°C).

variaţie a tensiunii la borne, E_B, în funcţie de densitatea de curent, pentru o celulă de e. şi o pilă de combustie care funcţionează la 1000°C. S-au propus şi sînt în curs de cercetare şi cicluri mixte termochimice-electrochimice, cum ar fi, de exemplu, cel de la Ispra (Italia) :

$$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2 \qquad \text{(etapă electrochimică)}$$

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow HBr_{(g)} + H_2SO_{4,aq} \qquad \text{(etapă chimică)}$$

$$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \qquad \text{(etapă termică)}$$

Se cer rezolvate probleme termice, o serie de obstacole cinetice şi aspecte legate de coroziune. Apoi, randamentul global este limitat de teorema lui Carnot, iar practic este dificilă depăşirea a 2/3 din randamentul teoretic. Folosind interfeţe semiconductor/electrolit şi metal/electrolit este posibilă descompunerea apei şi deci prepararea hidrogenului, în condiţii fotoasistate. Energia fotonului incident la interfaţa electrodului semiconductor, superioară energiei ce corespunde benzii interzise, excită perechi electron gol în semiconductor. Electronii scurşi prin circuitul exterior descarcă la catod ioni hidrogen, iar la anod, golurile generează oxigen gazos. Deşi se caracterizează prin randamente cuantice mici, s-a arătat (Bockris) că şi numai cu un randament cuantic de $\sim 5\%$ (care poate fi atins cu lumina solară), costul de producţie al hidrogenului fotoelectrolitic poate fi mai mic decît al hidrogenului preparat pe căile aflate astăzi în uz. Trebuie să se menţioneze că în timpul e. apei, pentru prepararea hidrogenului, se obţin subproduşi cum sînt oxigenul (la anod) şi apă grea. Aceştia pot rentabiliza procedeul, reducînd costul hidrogenului electrolitic, mai mare decît al hidrogenului obţinut prin reformarea aburului sau prin reacţia gazului de apă.

E. soluţiei apoase de NaCl se efectuează pentru a produce clor (în principal) şi NaOH, intermediari esenţiali în industria chimică. Consumul de energie electrică pentru fabricarea clorului situează e. NaCl pe locul al 2-lea, după fabricarea

aluminiului (procedeul Hall-Heroult). Producţia mondială de clor în 1978 se cifra la 35,4 milioane tone. Alături de e. soluţiei apoase de NaCl (90,5%), clorul rezultă ca produs paralel la fabricarea KOH, a sodiului, a magneziului şi ca subprodus, sub formă de HCl, în diverse procese electrolitice sau neelectrolitice. Deşi descompunerea electrolitică a soluţiei apoase de sare a fost demonstrată în 1800 (Cruickshank), iar legile e. au fost elaborate în perioada 1833 — 34 (Faraday), lipsa unor generatoare de curent continuu la scară mare nu a permis apariţia instalaţiilor industriale decît în 1890 (Griesheim, în Germania); se pornea de la soluţie apoasă de KCl. A urmat construirea de fabrici similare şi în SUA, şi în Anglia. NaOH electrolitic se obţine pentru întîia oară în Rumford Falls (New York), 1893. Între 1883 şi 1893 se înregistrează dezvoltarea, în două direcţii, a tehnologiei: celulele cu diafragmă şi cele cu catod de mercur. Ele rămîn fundamentale şi în instalaţiile contemporane, alături de care se va dezvolta şi o a treia variantă (celule echipate cu membrane schimbătoare de ioni). Celulele utilizate în cele 3 metode sînt schiţate în fig. 9. Ele diferă

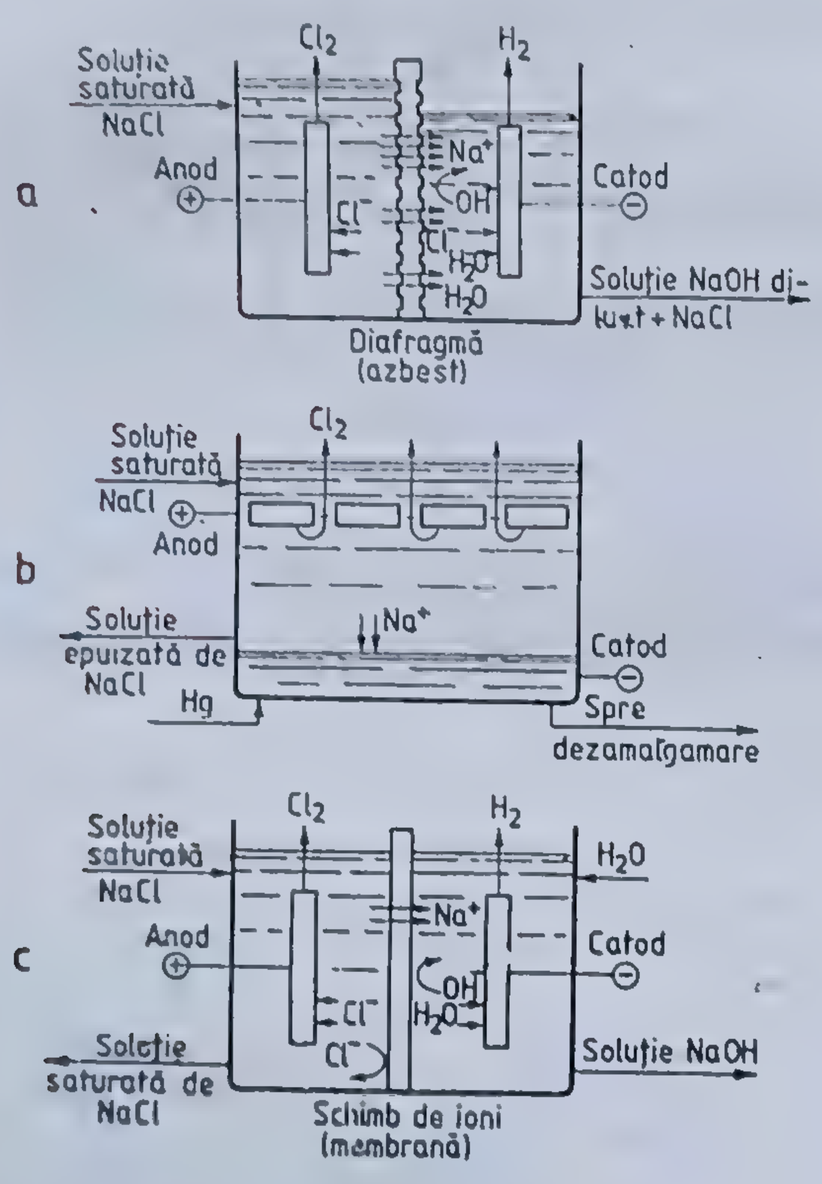


Fig. 9. Celule utilizate la electroliza soluţiei apoase de clorură alcalină. a: celulă cu diafragmă; b: celulă cu catod de Hg; c: celulă cu membrană schimbătoare de ioni.

prin modul de separare a produşilor de reacţie. Procedeul cu membrană schimbătoare de ioni este cel mai nou (debutează în 1975) şi promite o răspîndire largă. Diferenţa faţă de procedeul cu diafragmă constă în selectivitatea transferului de ioni impusă de membrana schimbătoare de ioni (cationică); prin aceasta se transportă doar ionii Na^+ şi H_3O^+. Produsul de reacţie părăseşte spaţiul catodic la concentraţie şi puritate superioare în comparaţie cu efluentul din celula cu diafragmă, ceea ce compensează economic costul mai ridicat al instalaţiei cu membrană schimbătoare de ioni. Tensiunea E_B la bornele celulei de e. se compune din potenţialele de echilibru ale celor doi electrozi (ε_{anod} şi ε_{catod}), din supratensiunile η_{anod} şi η_{catod} şi din căderile ohmice prin soluţia de electrolit η_Ω, prin diafragmă η_d sau prin membrana schimbătoare de ioni η_m şi prin conductorii metalici η'. Valorile numerice particulare corespunzătoare componentelor enumerate depind de natura materialelor şi de varianta tehnologică. Tabelele 4 şi 5 conţin date referitoare la supratensiunile anodice şi catodice. Tabelul 6 conţine caracteristici de operare ale unor celule de e. cu diafragmă. Ceva mai mult de jumătate din producţia mondială de compuşi cloroalcalini se obţine prin procedeul cu membrană (în SUA ~ 75%). Celulele se construiesc compact şi sînt echipate cu electrozi mono- şi bipolari (v. *Electrod*). În tabelul 7 se dau componentele tensiunii la bornele celulei de tip Hooker, în diverse variante constructive realizate între 1960 şi 1970. În celulele cu catod de mercur, care se scurge, mai există şi o celulă de descompunere a amalgamului de sodiu, unde se formează NaOH. Celula de e., lungă de 10—25 m, lată de 1—2,5 m, constă dintr-o cuvă de oţel, înclinată, în care se scurge mercurul, şi o serie de anozi cu dimensiuni stabile, poziţionaţi orizontali, la o distanţă de cîţiva mm de suprafaţa mercurului; saramura se scurge între cei 2 electrozi. Celulele sînt acoperite etanş cu foi de cauciuc. Saramura pătrunde în celulă cu un conţinut de ~ 25,5%

Tabelul 4

Supratensiunile la descărcarea Cl_2 în soluţie apoasă de NaCl (300 g/l) (mV/ECS, 25°C)

Materialul anodic	i(mA/cm²)						
	t(°C)	77,5	62,0	46,5	31,0	15,5	1,6
Grafit	30	229	207	181	158	129	62
	50	192	181	167	150	122	46
	70	187	174	150	139	108	29
	80	173	163	148	130	98	25
Co_3O_4 pe titan	30	63	58	52	46	37	16
	50	48	42	37	30	21	7
	70	45	39	34	27	19	6
	80	46	40	34	27	19	6
$RuO_2 + TiO_2$ pe titan	30	61	54	46	38	27	6
	50	44	41	36	31	23	6
	70	44	40	37	31	24	6
	80	50	47	43	36	28	8

Tabelul 5

Supratensiunile la descărcarea hidrogenului pe oţel carbon în soluţie de electrolit ce conţine 100 g NaOH/l şi 180 g NaCl/l (mV/ECS, 25°C);

t(°C)	i (mA/cm²)				
	155	77,5	46,5	15,5	1,6
25	371	360	342	308	213
50	340	315	295	247	131
70	306	372	246	186	71
85	296	252	227	161	47

Tabelul 6

Caracteristici de operare a unor celule de electroliză cu diafragmă

Parametrul / Tipul de celulă / Diafragma	Diamond*		Hooker*		PPG+De Nora**
	MDC–29	MDC – 5	H – 2A	H–4	V–1144
Intensitatea de curent (kA)	35 –80	75 –150	40 –80	80 –150	72
Densitatea de curent (kA/m²)	1,21–2,76	1,37–2,74	1,11–2,21	1,24–2,32	1,97
Randamentul de curent (%)	96,5–96,5	96,5–96,5	93 –95,4	93,8–95,6	95,5–97,8
Tensiunea la borne (V)	2,90–3,62	3,00–3,62	3,03–3,62	2,99–3,47	3,55
Consumul specific (kWh/t Cl_2)	2310–2876	2390–2870	2463–2869	2410–2744	2739–2849
Viteza de producție a Cl_2(t/zi)	1,05–2,41	2,33–4,53	1,18–2,42	2,38–4,55	2,20
Concentrația NaOH (g/l)	120	120	140	140	130–140
Dimensiunile celulei					
– suprafața anodică activă (m²)	29,0	55,0	36,16	64,52	36,5
– lungimea (m)	1,14	1,61	1,87	2,58	5,18
– lățimea (m)	2,21	2,97	2,39	3,11	3,35
– înălțimea (m)	2,43	2,58	2,05	2,13	3,66
Numărul de celule/electrolizor	1	1	1	1	11

* Electrozi monopolari
** Electrozi bipolari

Tabelul 7

Componentele tensiunii la bornele celulei cu diafragmă tip Hooker

Parametrul / Anul / Tipul / Date :	1960 anod grafit S–3 diafragmă azbest	1974 H–4 ADS* azbest	1976 H–4 ADS* HAPP**	
Densitatea de curent (kA/m²)	1,55	2,32	1,55	2,32
Componentele tensiunii la borne				
– Potențial anodic rev. (V/EHN)	1,32	1,32	1,32	1,32
– Potențial catodic rev. (V/EHN)	0,93	0,93	0,93	0,93
– Suprapotențial anodic (V)	0,33	0,03	0,03	0,03
– Suprapotențial catodic (V)	0,27	0,30	0,27	0,30
– Cădere ohmică în anolit (V)	0,49	0,49	0,27	0,34
– Cădere ohmică în diafragmă (V)	0,30	0,46	0,16	0,25
– Cădere ohmică în conductori (V)	0,36	0,26	0,17	0,26
Total (V)	4,00	3,79	3,15	3,43

* Anozi cu dimensiuni stabile (v. *Electrod*)
** Azbest + liant (rășină sintetică)

Tabelul 8

Caracteristici de operare a unor celule cu catod de mercur

Parametrul / Tipul celulei	De Nora 21M2	Krebs-Kosmos 23,2–70	Krebs-Paris 15KFM-160	Olin E-S12	UHDE I 230–100M
Intensitatea de curent (kA)	300	300	166	288	345,6
Densitatea de curent (kA/m²)	12,5	12	10,4	10	10
Randamentul de curent (%)	96,5	96	97	97	96
Tensiunea la borne (V)	4,45	4,25	4,3	4,24	4,17
Densitatea de curent (kA/m²)	10	10	—	10	10
Consumul specific (kWh/t Cl^2)	3400	3350	3400	3305	3455
Viteza de producție Cl_2(t/zi)	9,10	9,14	4,92	8,87	10,53
Materialul anodic	ADS	metal	metal	metal	metal
Numărul de anozi	42	36	24	96	54
Cantitatea Hg (kg)	2650	2750	1650	3800	3680
Dimensiuni :					
– suprafață catod (m²)	24,0	23,2	15,4	28,8	34,6
– lungime catod (m)	11,4	14,4	9,6	14,8	14,4
– lățime catod (m)	2,1	1,61	1,6	1,94	2,4
– panta electrolizorului (mm/m)	15	18	—	10	15–20

Tabelul 9

Caracteristici de operare a unor celule cu membrane schimbătoare de ioni

Parametrul	Tipul celulei	Hooker MX	Diamond DM-14	Asahi Chemical	Asahi Glass
Intensitatea de curent (kA)		8,0	4,4	10,8	5,3
Densitatea de curent (kA/m²)		3,0	3,1	4,0	2,0
Randamentul de curent (%)		80—95	89	93	95
Tensiunea la borne (V)		—	3,9	3,75	3,7
Consumul specific (kWh/t NaOH)		2800	2950	2703	2610
Producția NaOH/celulă-zi (t/zi)		—	0,14	0,36	0,18
% NaOH		17—30	28	22	35
Tipul de membrană*		Nafion	Nafion	Asahi Chem.	Flemion
Suprafața electrodului (m²)		2,7	1,41	2,70	2,64
Nr. celule/electrolizor		50	variabil	80	—
Electrod		bipolar	monopolar	bipolar	monopolar

* V. *Membrane schimbătoare de ioni*

NaCl și părăsește celula cu 21—22% NaCl. Amalgamul de sodiu format la catod conține între 0,25 și 0,50% Na. Descompunerea acestuia are loc în turnuri cilindrice de oțel, celula de descompunere funcționînd ca o pilă galvanică primară scurt-circuitată, unde grafitul are rolul de catod insolubil și amalgamul pe cel de anod solubil; electrolitul este soluția de NaOH. În lume funcționează vreo 20 de tipuri de celule cu catod de mercur. Tabelul 8 conține date de operare în cîteva tipuri de asemenea celule. Procedeul cu membrană schimbătoare de ioni a cunoscut o dezvoltare preferențială în Japonia. El se justifică prin dorința de-a elimina impactul poluant al mercurului asupra mediului ambiant (țară cu suprafață redusă și dens populată). Fragilitatea, prețul ridicat al membranelor și sensibilitatea lor la impurități (ioni Mg^{2+}, Ca^{2+} ș.a.) impun restricții severe în proiectarea și exploatarea instalațiilor. Celulele au anozi cu dimensiuni stabile și catozi de oțel. În tabelul 9 se dau caracteristici de operare ale unor electrolizoare cu membrane schimbătoare de ioni, iar în fig. 10 și 11 schemele tehno-

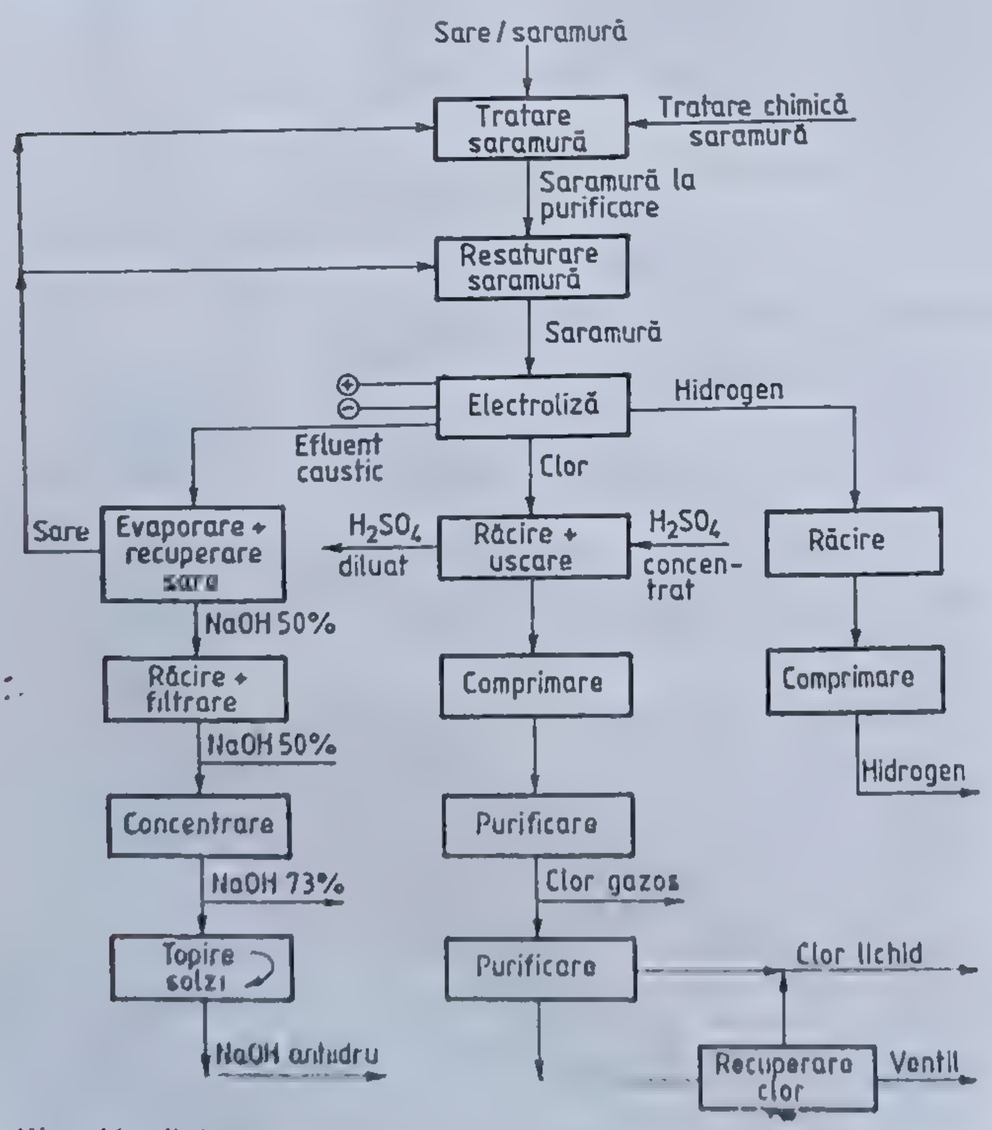


Fig. 10. Schema tehnologică generală a unei instalații industriale clorosodice dotată cu celule cu diafragmă.

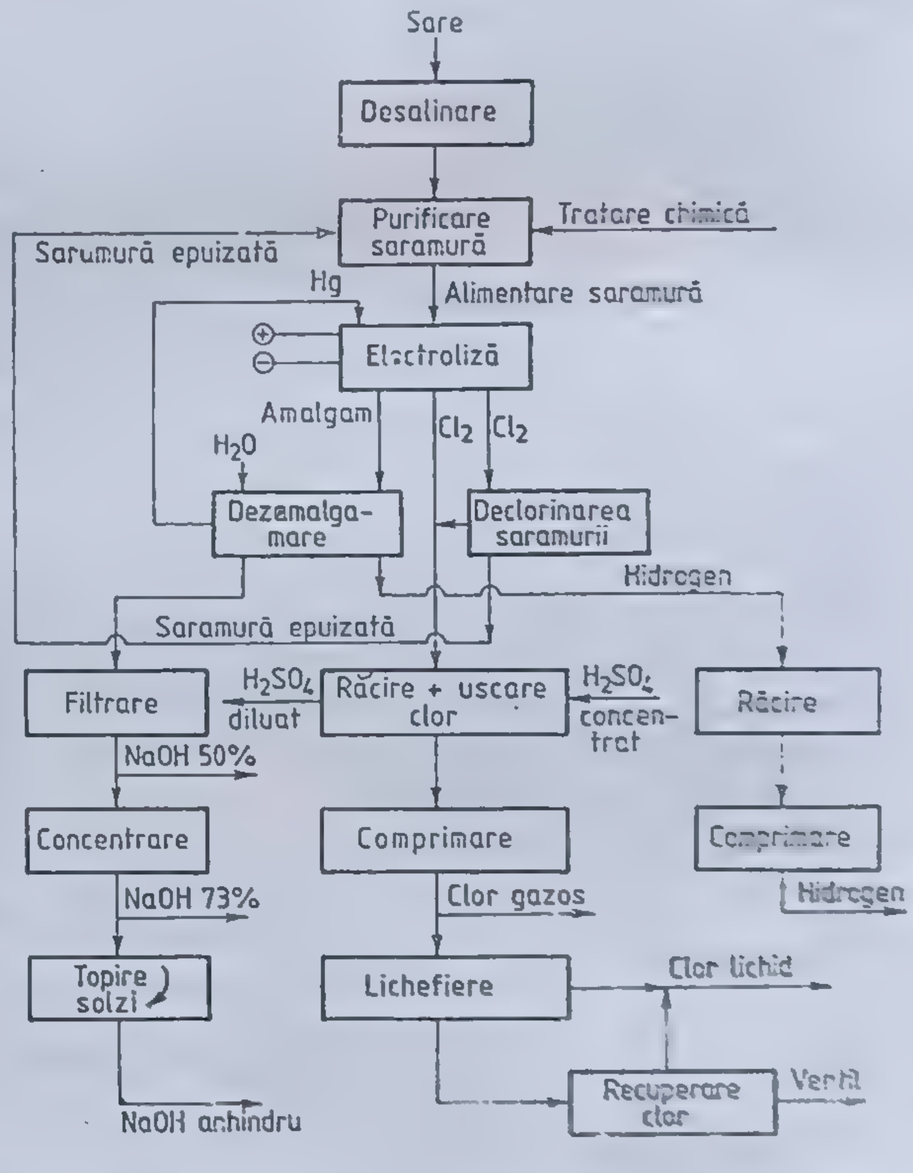


Fig. 11. Schema tehnologică generală a unei instalații industriale clorosodice dotată cu celule cu catod de mercur.

logice generale de preparare a Cl_2, NaOH și a H_2 în instalații industriale dotate cu celule cu diafragmă și respectiv cu catod de mercur. Creșterea pe plan mondial a utilizării clorului și a sodei caustice a fost de ~ 5% pe an în deceniul al 8-lea și se presupune că se va menține și în cel de-al 9-lea. Creșterea producției va trebui să aibă în vedere scumpirea energiei electrice și grija pentru mediul ambiant. Se prevede, pînă la sfîrșitul secolului, o dezvoltare a procedeelor cu diafragmă și cu membrană, în detrimentul procedeului cu catod de mercur, desuet. În deceniul al 7-lea și la începutul celui următor, s-a realizat mărirea celulelor și creșterea intensității de curent. Tendința a oferit economie de operații, de instrumentație și cîștig real, dar a redus flexibilitatea operațională. Realizarea anozilor cu dimensiuni stabile a permis atingerea unor densități de curent de ordinul kA/m² și deci productivități superioare. În perspectiva anilor care

ne despart de sfîrşitul secolului, se prevăd următoarele: înlocuirea totală a anozilor de grafit, elaborarea unor catozi cu suprapotenţial minim, perfecţionarea diafragmelor, realizarea unor celule cu funcţionare timp de 10 ani fără întreţinere, dezvoltarea procedeului cu membrană schimbătoare de ioni (aceasta va înlocui celelalte două procedee în instalaţiile de capacitate mică, dar procedeul cu diafragmă rămîne competitiv, singur, sau mixt cu procedeul cu membrană, pentru instalaţii avînd capacităţi mari).
Pentru aspecte legate de e. în topituri şi în medii neapoase, a se vedea *Electrometalurgie* şi *Electrosinteză* (organică).

Bibl.: Khun, A. T., ed., *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1971; Tilak, B. V., T. Lu, P. W., Colman, J. E., şi Srinivasan, S., *Electrolytic Production of Hydrogen*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, Plenum Press, New York—London, vol. 2, 1981, p. 1; Caldwell, D. L., *Production of chlorine*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, Plenum Press, New York—London, vol. 2, 1981, p. 105; Firoiu, C., *Tehnologia proceselor electrochimice*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

ELECTROMETALURGIE, ramură a metalurgiei, cuprinzînd prepararea şi rafinarea electrolitică a metalelor. Rafinarea electrolitică se bazează pe dizolvarea anodică a metalului brut într-o soluţie de electrolit adecvată şi depunerea catodică a metalului pur. A pătruns în tehnologie acum un secol, cînd a înlocuit rafinarea termică a cuprului. Azi, toată producţia mondială de cupru ($\sim 8 \cdot 10^6$ tone/an) este purificată electrochimic. Alături de electrorafinarea cuprului (de departe cea mai importantă), s-au dezvoltat şi tehnologii de electrorafinare a Pb, Ni, Ag şi a altor metale. În e., care are loc de cele mai multe ori în soluţie apoasă, metalul solubilizat, de exemplu după leşierea minereului calcinat, este depus catodic; anodul este insolubil, iar procesul anodic constă în descărcarea oxigenului ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$). Cca 70% din producţia mondială de zinc ($\sim 5 \cdot 10^6$ tone/an) este asigurată pe această cale. Principala caracteristică a electrorafinării o constituie selectivitatea proceselor anodic şi catodic: impurităţile mai nobile (mai electropozitive) nu se vor dizolva, acumulîndu-se în nămolul anodic, iar impurităţile, mai electronegative (metale mai bazice) nu se vor depune catodic, concentrîndu-se în electrolit. În realitate, condiţia selectivităţii este satisfăcută doar de metalele care prezintă supratensiuni de dizolvare, respectiv de depunere mici, aşa cum sînt Ag, Cu, Pb şi numai la impurităţile care au potenţiale de electrod destul de diferite de cel al metalului care se rafinează. În ceea ce priveşte selectivitatea procesului anodic, trebuie subliniat efectul pozitiv al unor compuşi avînd caracter refractar. Astfel, în anodul de cupru brut, se găsesc Ag, Se, Te, sub formă de seleniuri, şi telururi de argint şi cupru. Totuşi, cantităţi mici de Ag se dizolvă anodic şi se depun apoi catodic, impurificînd cuprul. Pentru evitarea acestui neajuns, în electrolit se realizează o concentraţie de ~ 30 mg/l de ioni Cl^-, care menţine concentraţia ionilor Ag^+ la nivelul permis de produsul de solubilitate al AgCl. Uneori metalele mai puţin nobile se găsesc în anodul brut sub formă greu solubilă (de ex. NiO în Cu) şi atunci acestea se vor acumula în nămolul anodic şi nu în electrolit. Electrolitul pe bază de sulfat poate insolubiliza Pb, sub formă de $PbSO_4$. Trebuie să se menţioneze că metalul care se rafinează se găseşte, întotdeauna, în nămolul anodic (componentă majoritară). În tabelul 1 se prezintă distribuţia impurităţilor în cazul rafinării unor metale. Se observă că, spre deosebire de celelalte metale, la Ni impurităţile de metale mai nobile se dizolvă parţial în electrolit şi deci s-ar putea depune catodic contaminînd nichelul. Riscul se evită prin compartimentarea celulei cu ajutorul unei diafragme, care separă astfel anolitul de catolit. La prepararea electrolitică a metalelor cu anod insolubil, dizolvarea selectivă a impurităţilor nobile nu poate avea loc. Dezavantajele ce derivă se pot elimina prin cementare (v. *Cementare*), folosind pulberi din metalul care se prepară (sau se rafinează). Astfel, la prepararea zincului, eliminarea Cu, Co, Ni, As, Sb, Cd, Ge ş.a. se realizează prin cementare cu pulbere de zinc. În electrolitul utilizat la rafinarea nichelului se poate acumula cupru pînă la 0,5 — 1 g/l. Acesta poate fi redus la concentraţii de numai 1 mg/l, prin cementare cu pulbere de nichel. Selectivitatea catodică în ceea ce priveşte metalele mai bazice, atît la preparare cît şi la rafinare, este mai bună cu Ag, Cu, Pb şi Zn decît cu Ni. Cuprul rafinat electrolitic conţine <5 ppm Ni şi <1 ppm As şi Bi, chiar dacă aceştia se găsesc în electrolit la concentraţii mult mai mari: ~ 20 g Ni/l, ~ 1 g As/l, ~ 0,1 g Bi/l. Situaţii similare se întîlnesc la rafinarea Ag sau la prepararea electrolitică a Zn; nichelul este defavorizat prin posibilitatea codepunerii Cu, Fe, Co, Zn, Pb şi As. Selectivitatea poate fi modificată (redusă) şi la polarizare catodică excesivă, la densităţi de curent sau la polarizări de concentraţie mari. O cauză frecventă de contaminare catodică o constituie ocluzia mecanică a nămolului anodic (nămol „plutitor") în catodul rugos sau poros; astfel se explică, de exemplu, conţinutul de > 20 ppm Pb în cuprul electrolitic. Metalele care se depun cu suprapotenţial mare, cum ar fi Ni, prezintă depozit microcristalin şi nu necesită agenţi de adaos, spre deosebire de Ag, Pb şi, într-o oarecare măsură Cu, unde există condiţii de creştere rugoasă, dendritică a depozitului. Dacă în celulele Thum, de electrorafinare a Ag, echipate cu catozi orizontali, acest lucru este admis, la celulele avînd catozi verticali, adaosul de agenţi de nivelare este necesar (v. *Electrodepunerea şi dizolvarea metalelor*, *Electrocristalizare*). În băile utilizate la electrorafinarea metalelor, se adaugă diverse substanţe organice, dotate cu proprietăţi tensioactive şi avînd efecte complexe asupra depunerii catodice. Cleiul de oase (Cu, Pb, Zn), tiourea (Cu), lignosulfonatul de Ca (Pb, Cu), extractul de aloe (Pb), guma arabică, acidul crezilic, extractul de soia (Zn) etc. Transportul de masă, în celulele de rafinare, de la anod în volumul soluţiei de electrolit şi de acolo spre catod, revine difuziei şi convecţiei naturale. Cîmpul difuziv îşi are originea în gradienţii de concentraţie ce se nasc între electrozi şi volumul soluţiei. De asemenea, densitatea soluţiei de electrolit va fi mai mare în zona perianodică şi respectiv mai mică în zona pericatodică decît în volumul soluţiei de electrolit. Diferenţele de densitate vor induce fluxuri între cele 3 zone. Dacă densitatea de curent sau concentraţia electrolitului ar fi mici, gradientul de densitate ar fi mic, iar fluxul convectiv ar fi lent şi laminar. Dar, în condiţiile din celula de rafinare, gradienţii de densitate sînt atît de mari încît fluxul convectiv devine turbulent. Fluxul catodic de electrolit, epuizat, tinde să se orienteze în microcurenţi, paraleli şi verticali, aflaţi la distanţe de 0,5 — 2 mm. Astfel, accesul de electrolit proaspăt, spre catod este facilitat vertical, pe urmele microcurenţilor cu coeficienţi de transfer de masă ce se modifică periodic, dînd

Tabelul 1

Distribuţia impurităţilor la electrorafinarea unor metale

Metalul rafinat	Metale platinice	Impurităţi													
		Au	Ag	Se	Te	S	Cu	Sb	As	Bi	Ni	Co	Fe	Pb	Zn
Au	E	—	N	—	—	—	—	E	—	—	—	—	—	N	
Ag	mN	N	—	—	N	—	—	E	—	N	—	—	—	mE	
Cu	N	N	N	N	N	N	N	N	mE	mE	mE	—	E	N	E
Ni	N	N	N	—	—	N	mE	—	E	—	—	E	E	mN	—
Pb	N	N	N	N	N	—	N	mN	N	N	E	E	E	—	E

Notă: E: în electrolit; mE: majoritar în electrolit; N: în nămol; mN: majoritar în nămol.

depozitului catodic aspect striat. Transferul de masă prin convecția naturală în regim turbulent, în stratul de difuzie, se poate exprima cu ecuația semiempirică:

$$Sh = 0{,}31(Sc\ Gr)^{0{,}28}, \tag{1}$$

unde

$$Sh = ih/zF\Delta cD = h\delta, \tag{2}$$

$$Sc = \nu/D \tag{3}$$

și

$$Gr = h^3g\Delta d/\nu^2d_v = h^3g\alpha\Delta c/\nu^2 \tag{4}$$

Numărul Sherwood (Sh) constituie măsura vitezei de transfer de masă, numărul lui Schmidt (Sc) — a procesului de difuzie, iar numărul lui Grashof (Gr) — a convecției naturale; i este densitatea de curent, h — înălțimea electrodului, Δc — diferența de concentrație, δ — grosimea stratului Nernst, ν — viscozitatea cinematică, D — coeficientul de difuzie, g — accelerația gravitațională, d_v — densitatea de volum a electrolitului, Δd — diferența dintre densitatea de volum a electrolitului și densitatea în stratul adiacent elctrodului, iar α — coeficientul de densificare. Din relația (2) rezultă că $\delta = zFD\Delta c/i$; densități de curent crescătoare generează fluxuri convective crescătoare și subțierea grosimii stratului de difuzie. De exemplu, la rafinarea Cu, în condiții normale, $\delta \simeq 0{,}3$ mm, ceea ce implică o densitate de curent limită, i_l, de 2—3 ori mai mare decît densitatea la care se operează, în mod obișnuit (200 — 250 A/m²). Din cauza prezenței nămolului, pe suprafața anodului transportul de masă are loc prin difuzie. Porozitatea stratului care se formează pe anod depinde de compoziția acestuia. Se întîmplă ca, din cauza gradienților de concentrație mari, electrolitul să devină suprasaturat în stratul de nămol și să cristalizeze (pasivare anodică). Pentru a evita acest neajuns, electrolitul trebuie menținut cît mai cald, iar concentrația componentelor ($CuSO_4$, $NiSO_4$ și H_2SO_4) în limite minime compatibile. Un conținut de ~ 40 g Cu/l constituie un optim pentru a asigura transferuri de masă bune la ambii electrozi. Conținuturi mari de Ag în anod favorizează apariția pasivării anodice. Experimental se constată că anozii care formează nămol se pasivează la densități de curent mai joase decît anozii din Cu pur. Convecția naturală face ca electrolitul epuizat să se acumuleze în zona superioară a catozilor, iar cel concentrat în partea inferioară a anozilor (stratificare). Circulația electrolitului este necesară pentru a evita stratificarea, chiar dacă ea nu contribuie la îmbunătățirea vitezei transferului de masă. În celulele de preparare a Zn, Cu și CO, unde nu există diafragmă separatoare, zona superioară a catozilor beneficiază de un transfer de masă îmbunătățit de degajarea oxigenului; în zona inferioară a catozilor predomină convecția naturală. Pe de altă parte, deși descărcarea catodică paralelă a ionilor H_3O^+ reduce la 90% randamentul de preparare a zincului, ea contribuie la îmbunătățirea transferului de masă: atunci cînd bulele de H_2 se desprind de pe suprafața catodului, electrolitul năvălește dinspre volumul soluției, ocupînd golul creat. Desfășurarea în două dimensiuni a reacțiilor și un transfer de masă relativ redus imprimă specificitate tehnologiilor electrometalurgice. De exemplu, pentru a produce 500 t Cu rafinat/zi, este necesară o suprafață electrodică totală de 0,2 km², ceea ce reprezintă cca $5 \cdot 10^4$ anozi și tot atîția catozi, suspendați în cca $1{,}5 \cdot 10^4$ celule, așezate pe o suprafață de cca $6 \cdot 10^3$ m²; datele se regăsesc, fără prea mari abateri, la oricare alt metal. Următoarele operații se vor regăsi, obligator, în orice instalație de preparare sau rafinare electrolitică a metalelor;

- alimentarea continuă cu electrolit proaspăt;
- evacuarea continuă a electrolitului epuizat;
- alimentarea continuă cu energie electrică;
- înlocuirea periodică a catozilor;
- înlocuirea periodică a anozilor (la rafinare);
- evacuarea anozilor epuizați (v. tabelul 2);
- evacuarea periodică a nămolului anodic.

Anozii solubili au, de obicei, dimensiunile 0,9 ... 1,1 m lungime, 0,8 ... 1 m lățime și 3 ... 6 cm grosime; viața lor ciclică și densitatea de curent la care se operează celula decid dimensiunile de gabarit. Formele anozilor sînt reproduse în fig. 1. Din cauza unor imperfecțiuni de formă, anozii trebuie

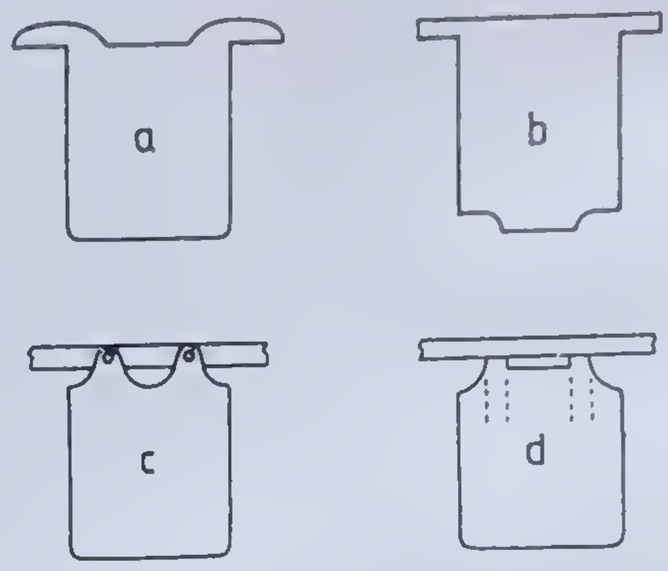


Fig. 1. Profiluri de anozi solubili:
a — Cu, Ni, Pb; b — Cu; c — Ni; d — sulfură de nichel.

inspectați și corectați manual, pentru a evita scurt-circuitul cu plăcile catodice. La unele firme s-au pus la punct procedee automate de debitare a anozilor și de corectare a suprafețelor lor. Atunci cînd masa anozilor a atins 10 ... 30% din masa inițială, ei se îndepărtează, reciclîndu-se la cuptorul de anozi. Anozii insolubili utilizați la prepararea unor metale din băi de sulfați se confecționează din aliaje ale plumbului. Pentru prepararea Zn, anodul este din aliaj de Pb — Ag (~0,5%); pe suprafața lui se formează un strat aderent de MnO_2 în urma oxidării ionilor Mn^{2+} adăugați în electrolit. Inhibînd aproape în întregime dizolvarea plumbului, stratul de MnO_2 permite obținerea zincului cu numai 20—40 ppm Pb. La prepararea electrolitică a Cu se utilizează anozi de aliaj Pb — Sb (~ 5%) și, în ciuda potențialului net mai pozitiv la care se depune Cu, acesta este contaminat cu 10 — 50 ppm Pb, provenite din $PbSO_4$ format la anod și desprins de pe el. Adaosul de ioni Co^{2+} în electrolit reduce coroziunea anodului și micșorează cu 50 — 100 mV potențialul de descărcare al oxigenului. Pentru prepararea Ni se recurge, adeseori, la anozi de Pb, iar la prepararea Co, la anozi de siliciuri metalice (anozi Chilex); conductanța scăzută și fragilitatea acestora din urmă explică răspîndirea redusă a lor. Anozi cu dimensiuni stabile (v. *Electrod*) pe bază de titan, acoperit cu oxizi diverși, se utilizează, tot în mică măsură, la prepararea Ni și Co din soluții apoase de cloruri. Catozii sînt de două feluri: reutilizabili (în principal în industria zincului și cobaltului) și plăci de pornire, care se sacrifică (în majoritatea celorlalte metale). Cei dintîi constau dintr-o placă rigidă de Al pur, sudată la bara de suspensie de aluminiu și avînd mascat conturul cu bandă de masă plastică. După încărcare se transportă la standul de desprindere, care se face mecanic, de exemplu, cu ajutorul unor cuțite care se plimbă de-a lungul catodului pentru a desprinde depozitul. Placa rigidă (așa numitul blank) poate fi și din oțel inoxidabil, mai rar din titan. Celălalt tip de catozi se obține prin depunere timp de ~ 24 h, pe blank de Cu, oțel inoxidabil sau Ti, a unui strat subțire de metal care se prepară/rafinează. Pentru a oferi condiții bune de îngroșare, placa (numită și de pornire) trebuie să fie netedă (lucioasă) și moale, pentru a putea fi îndreptată la nevoie. Confecționarea plăcilor de pornire se efectuează în secție separată, cu circuit separat de electrolit și cu densitate de curent de obicei mai mică decît cea din celulele unde se prepară/rafinează metalul. Și aici electrozii blank (suport) sînt acoperiți pe contur cu bandă de masă plastică, pentru a ușura desprinderea plăcilor (catozilor) de pornire. Operația

este mecanizată după diverse variante. Pentru a minimiza efectele de margine, catozii se dimensionează mai mari decît anozii. În instalaţiile mai noi lungimea catozilor este de 95—100 cm, iar lăţimea lor de 90 — 100 cm, indiferent de metalul produs sau tipul de operaţie adoptat. Celulele de electroliză au formă paralelipipedică, sînt de obicei făcute din ciment, căptuşit cu plumb sau alt material inert (PCV inertă, de cele mai multe ori). Celulele se aşează una lîngă alta în unităţi cuprinzînd 10—20 celule (fig. 2). Numai celulele pentru

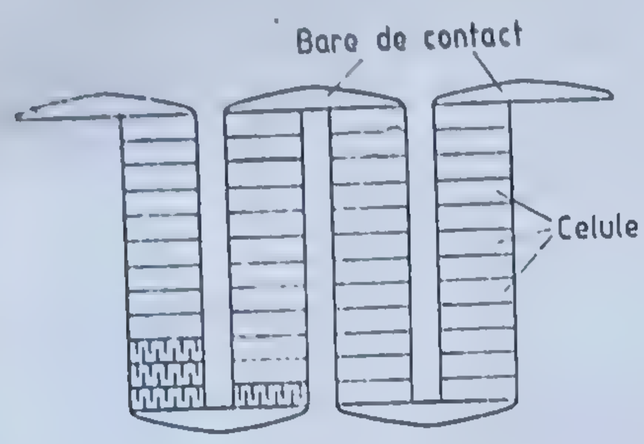


Fig. 2. Conexiunea celulelor într-o instalaţie de preparare/rafinare electrolitică a metalelor. Celulele se conectează în serie, electrozii dintr-o celulă, în paralel.

prepararea/rafinarea Ni sînt îngemănate, pentru a facilita alimentarea electrolitului în compartimentele catodice individuale. Dimensiunile celulelor se realizează astfel încît să existe un interval de 5 — 10 cm între catozi şi pereţii verticali ai celulei. Distanţa dintre linia de bază a catozilor şi fundul celulei este mai mare (25 cm sau mai mult), pentru a permite acumularea nămolului anodic. Lungimea celulelor depinde de numărul anozilor (20 — 50) şi intervalul care îi separă (9 — 15 cm). Celulele se găsesc pe piloni, spaţiul de sub ele fiind folosit pentru circulaţia electrolitului şi a nămolului. Deasupra celulelor există macarale mobile, care manipulează electrozii. Curentul continuu necesar în instalaţiile de electrometalurgie este produs de redresoare echipate cu diode de siliciu sau tiristoare. Curentul e vehiculat prin bare de contact de cupru ; adoptînd conexiuni mixte (v. fig. 2) se ajunge la consumuri minime de curent. Din cauza neregularităţilor de pe suprafaţa electrozilor şi a lipsei de perfectă verticalitate, în timpul electrolizei se înregistrează abateri ce pot atinge ~ 50% peste densitatea de curent programată. Evitarea neajunsurilor care decurg din aceasta este posibilă prin calitatea bună a electrozilor, distanţe interpolare uniforme o bună verticalitate, contacte curate şi o compoziţie corespunzătoare a electrolitului. Menţinerea concentraţiei optime a ionilor din electrolit, îndepărtarea unor ioni jenanţi, corecţia termică ş.a. se realizează prin circulaţia electrolitului, atît la preparare cît şi la rafinare. În mod periodic se îndepărtează şi nămolul anodic, prin canale de evacuare de la baza celulelor sau alte procedee (aspirator, jet de apă — atunci cînd nămolul aderă la anod etc). Activitatea eficientă în unităţile electrometalurgice trebuie să aibă în vedere rezolvarea manipulării unui număr foarte mare de electrozi. De exemplu, pentru a asigura o producţie zilnică de 500 t de Cu rafinat, trebuie manipulaţi $2 \cdot 10^3$ anozi noi, $2 \cdot 10^3$ anozi epuizaţi, $4 \cdot 10^3$ catozi (plăci de pornire) şi $4 \cdot 10^3$ catozi încărcaţi, într-o singură zi. Pentru aceasta se recurge la macarale mobile, transportoare electrice, stivuitoare electrice (forklift) etc. Oxigenul care se degajă anodic antrenează particule fine de electrolit, nocive pentru atmosfera din halele care adăpostesc celulele de electroliză. Pentru a elimina/minimiza concentraţia aerosolului nociv se recurge la agenţi de spumare, la bile de masă plastică sau la realizarea unei pelicule de ulei pe suprafaţa electrolitului. La prepararea Ni se utilizează hote care aspiră, de la fiecare anod, oxigenul care se degajă, iar mai nou se aplică sistemul de ventilare orizontală forţată. În tabelul 2 sînt prezentate principalele rafinării de cupru din lume, alături de producţiile lor, iar în

Tabelul 2

Date referitoare la anozi şi la ciclarea lor

Metalul	Durata de utilizare zile	Grosimea anodului cm
Cupru	28	4...5
Nichel	30...82	4,5...5,4
Plumb	8...14	3...4

tabelul 3 — date referitoare la parametrii electrici şi consumul energetic specific. Plumbul se rafinează, încă din 1903, după un procedeu pus la punct de Betts ; el are un conţinut foarte scăzut de Bi, iar celelalte impurităţi sînt reţinute în nămolul anodic. Procedeul se practică în Canada, Peru, SUA, Sardinia, Japonia şi URSS, RSR, cu o capacitate globală de 460 000 tone, ceea ce reprezintă ~ 12% din producţia mondială de plumb. Electrolitul conţine ~ 90 g acid H_2SiF_4/l şi ~ 70 g/Pb/l, sub formă de fluosilicat de Pb. Densitatea de curent variază între 160 şi 200 A/m², randamentul de curent este de 95%, tensiunea cuprinsă între 0,35 şi 0,65 V şi cleiul de oase + lignosulfonatul de calciu constituie agenţii de luciu. Azi, ei pot fi înlocuiţi şi cu alţi agenţi de luciu. (Acest lucru se încearcă şi la noi în ţară). Se practică şi un procedeu bazat pe un electrolit ce conţine acid sulfamic (100 g/l şi 80 g Pb/l, la densităţi de curent de 100—120 A/m² şi la tensiuni de 0,5—0,6 V/celulă, cu randament de curent de 95%) ; principalul dezavantaj al acestei alternative îl constituie preţul de cost prea ridicat al acidului sulfamic. Nichelul se rafinează în două variante electrochimice : cu anod metalic şi cu anod de sulfură. Cea dintîi variantă se practică în Canada, Norvegia, Japonia, Grecia şi URSS, iar cea de-a doua în Canada şi Japonia. Gradul de purificare a nichelului este decis de destinaţia lui. Astfel pentru a elabora aliaje de nichel, nu sînt admişi Sb, As, Bi, Cu, Pb, Zn, Sn, S şi P ; cobaltul este de nedorit în aplicaţii nucleare, din cauza riscului de-a se forma Co — 60 (timp de înjumătăţire de 5 ani) şi la prepararea unor aliaje speciale, deoarece Co este feromagnetic. Varianta neelectrochimică de rafinare, via carbonil de nichel, conduce la granule sau pulbere de nichel extrem de pură. Tabelele 4 şi 5 cuprind datele electrice şi consumuri specifice la rafinarea Ni pe cele două căi electrochimice. Pentru rafinarea Ag se utilizează nămolurile anodice de la rafinarea Cu, Ni, Pb şi Zn şi concentratele obţinute la dezargintarea Pb (Procedeul Parkes). Aceste materiale conţin 10—20% Ag, 0,1 — 0,5% Au şi diverse concentraţii de alte elemente (Se, Te, Pt, Pd, Cu, Ni etc.). Prepararea anodului diferă de la o rafinărie la alta, iar electroliza se efectuează în două tipuri de celule : Thum-Balbach, puţin adînci şi echipate cu catozi de grafit sau oţel inoxidabil (la baza celulei) şi anozi orizontali, avînd plasată canava sub ei, pentru reţinerea nămolului anodic ; în celulele Moebius anozii Doré şi catozii de oţel inoxidabil sînt dispuşi vertical, ca la rafinarea Cu ; anodul este introdus într-un sac de ţesătură (polipropilenă sau canava) pentru reţinerea Au ce se desprinde din anod în timpul electrolizei. Electrolitul conţine 150 g Ag/l, acid azotic (pH = 1— 1,5), densitatea de curent este de ~ 300 A/m², iar temperatura băii de ~ 35°C. În timpul electrolizei Cu şi Pd se acumulează în electrolit şi cînd s-au atins concentraţiile de 10 g Cu/l şi 1 g Pd/l, soluţia se înlocuieşte cu alta nou preparată. Puritatea Ag atinge 99,99%. Nămolul din sacii anodici se prelucrează pentru recuperarea Au, Pt şi Pd. Au se rafinează folosind nămolul anodic ce rezultă la rafinarea Ag

Tabelul 3

Principalele rafinării de Cu din lume

Statul şi rafinăria	Localitatea	Capacitatea anuală (tone, în 1975)
1	2	3
SUA		
Anaconda Co.	Great Falls, Montana	230 000
ASARCO Inc.	Amarillo, Texas	380 000
	Perth Amboy, New Jersey	150 000
	Tacoma, Washington	140 000
Kennecott Copper	Garfield, Utah	170 000
Kennecott Refining Corp.	Anne Arundel County, Maryland	250 000
Magma Copper Co.	San Manuel, Arizona	180 000
Phelps Dodge Refininf Corp.	El Paso, Texas	380 000
U.S. Metals-Refining Co.	Carteret, New Jersey	160 000
Canada		
Canadian Copper Rafiners	Montreal, East, Quebec	440 000
Internat. Nickel Co of Canada, Ltd.	Copper Cliff, Ontario	190 000
Chile		
Compania De Cobre	Chiquicamata	290 000
Chiquicamata, S.A.		
Empress Nacional De Mineria (ENAMI)	Las Ventanas	112 000
Sociedad Minera El Teniente, S.A.	Caletones	130 000
Belgia		
Metallurgie Hobocken-Overpelt, S.A.	Olen	330 000
R.F.G.		
Norddeutsche Affinerie	Hamburg	240 000
Spania		
Rio Tinto Patino, S.A.	Huelva	105 000
Marea Britanie		
B.I.C.C. Metals Ltd.	Prescot şi Windes, Lancashire	165 000
Zair		
La Générale Des Carrières	Likasi-Shituru	250 000
Et Des Mines	Luilu-Kolwezi	180 000
Zambia		
Roan Consolidated Mines Limite Ltd. Ndola	Ndola	135 000
Copper Refinery Division		
Mufulira Division	Mufulira	245 000
Nchanga Consolidated	Chingola	150 000
Cooper Mines, Ltd.	Kitwe	225 000
Japonia		
Mitsubishi Metel Mining Co. Ltd.	Naoshima, Kagawa-Ken	163 200
Nippon Mining Co., Ltd.	Hitachi, Ibargi-Ken	192 000
	Saganoseki, Oita-Ken	168 000
Onahama Smelting	Onahama, Fukushima-Ken	234 000
Refining Co., Ltd.	Besshi, Ehime-Ken	180 000
Sumitomo Metal Mining Co. Ltd.		
Australia		
Copper Refinieres Pty. Ltd.	Townsvill, Queensland	155 000

Date electrice şi consum energetic specific la rafinarea Cu

Densitate de curent	210 A/m²
Randament de curent	97%
Componente ale tensiunii la bornele celulei	
— supratensiunea catodică	~ 80 mV
— supratensiunea anodică	~ 30 mV
căderea ohmică în electrolit	~ 100 mV
— căderea ohmică în componentele metalice	~ 70 mV
Tensiune medie pe celulă	~280 mV
Consum de energie	~0,25 kwh/kg

Tabelul 4

Date electrice și consum specific la rafinarea Ni cu anod metalic

Densitate de curent	200 A/m²
Randament de curent	96%
Componente ale tensiunii la bornele celulei:	
— suprapotențial catodic	0,25 V
— suprapotențial anodic	0,30 V
— cădere ohmică în electrolit	0,90 V
— cădere ohmică în diafragmă	0,15 V
— cădere ohmică în componentele metalice	0,30 V
Tensiune la borne în medie	1,90 V
Consum de energie	1,9 kWh/kg

Tabelul 5

Date electrice și consum specific la rafinarea Ni cu anod de sulfură

Densitate de curent	200 A/m²
Randament de curent, catodic	96%
Componente ale tensiunii la bornele celulei	
— tensiunea reversibilă (pe celulă)	0,35 V
— suprapotențial catodic	1,50 V
— suprapotențial anodic	0,25 V
— căderea ohmică în electrolit	1,10 V
— căderea ohmică în diafragmă	0,15 V
— căderea ohmică în componentele metalice	0,35 V
— tensiunea medie pe celulă	3,7 V
— consum de energie	3,5 kWh/kg

(procedeu Wohlwill). Anodul conține ~ 94% Au, ~ 5% Ag și 1% Cu, Pt, Pb și Pd, măsoară 20 × 10 × 1 cm, iar electroliza are loc în soluție caldă (~ 70°C) de clorură, ce conține 150 — 200 g Au/l și 140 g HCl/l, la densități de curent de 1200 A/m², folosind catozi subțiri de Au pur. În timpul electrolizei catozii se ridică periodic pentru a îndepărta nodulii care ar putea provoca scurt circuit cu anodul, iar electrolitul se înlocuiește atunci cînd concentrația de Pt și Pd depășește ~ 75 g/l. Staniul se rafinează electrolitic în băi alcaline sau acide. O baie acidă (instalația de la Texas City) conține 60 g H_2SO_4/l, 25 g Sn/l, 2,4 g acid crezilic/l, 0,01 g aloină/l și ~ 48 g acid fenol sulfonic; adaosurile evită depunerea modulară. Temperatura băii este de ~ 40°C, densitatea de curent de ~ 95 A/m², tensiunea pe celulă 0,3 V, randamentul de curent de 85% și consumul specific de energie 0,22 kWh. Baia alcalină conține stanat de K sau de Na, NaOH și lucrează fără adaosuri, la ~ 80°C. Tot pe cale electrolitică se rafinează și Sb, Bi și In. Prepararea electrolitică a zincului se efectuează în băi acide, care conțin 55 — 70 g Zn/l și 150—200 g H_2SO_4/l. Electrolitul epuizat conține mai puțin de 5 — 10 g Zn/l. Se pornește de la sfalerit-sulfură de Zn cu conținut de Fe, care după prăjire la oxid se solubilizează în mediu acid. Se îndepărtează Fe, iar apoi din soluție se elimină, prin cementare cu pulbere de Zn, elementele Cu, Cd și Pb care ar putea contamina zincul electrolitic și elemente ca As, Sn, Se, Co, Ni, Sb și Ge, care facilitează descărcarea H_3O^+ și pot chiar împiedica depunerea Zn. Temperatura băii se păstrează la 35—38°C, pentru minimizarea descărcării H_3O^+, iar catodul polarizat la — 0,9 V/EHN. Densitatea de curent variază între 400 și 800 A/m², iar depunerea, pe catozi reutilizabili de Al, durează, de obicei, ~ 48 h. Principalele uzine producătoare de Zn electrolitic (avînd capacitatea de producție de peste 85 000 tone anual) sînt cuprinse în tabelul 6, iar tabelul 7 cuprinde principalele date electrice și consumul specific de energie la prepararea zincului. Cota producției mondiale

Tabelul 6

Principalele uzine în care se prepară zinc electrolitic

Statul, continentul, denumirea uzinei	Localitatea	Capacitatea anuală (tone, în 1975).
1	2	3
SUA		
ASARCO Inc.	Corpus Christi, Texas	100 000
The Bunker Hill Co.	Silver King, Idaho	95 000
Canada		
Canadian Electrolytic Zinc Ltd.	Valleyfield, Quebec	250 000
Cominco Ltd.	Trail, British Columbia	250 000
Texasgulf Canada Ltd., Div. Texasgulf Inc.	Timmins, Ontario	110 000
Mexic		
Met-Mex Penoles, S.A.	Torreon, Coahuila	95 000
Europa		
S.A.de la Vieille Montagne	Balen, Belgia	170 000
	Viviez, Aveyron, Franța	100 000
Outokumpu Oy	Kokkola, Finlanda	150 000
Preussag-Weser-Zink GmbH	Nordenham, R.F.G	130 000
Ruhr-Zink GmbH	Datteln, RFG	140 000
Soc. Min. e Met. di Petrusola	Crotone, Italia	90 000
A. M. & S. Europa-Billiton. Elzet Campine	Budel, Olanda	165 000
Der Norske Zinkkompani, A.S.	Eltrheim-Odda, Norvegia	85 000
Asturiana de Zinc. S.A.	San Juan de Nieva, Spania	120 000
Asia		
Akita-Smelting Co. Ltd.	Akita-ken, Japonia	155 000
Mitsubishi, Metal Mining Co. Ltd. (Akita Refinery)	Akita-shi, Akita-ken Japonia	105 000
Mitsui Mining&Smelting (Hikoshima)	Shimonoseki-Shi	85 000
Toho Zinc Co. Ltd. (Annaka Raffinery)	Yamaguchi-ken, Japonia	85 000
	Annaka-shi, Gunma-ken Japonia	140 000
Australia		
Electrolytic Zinc Co. of Australia	Risdon, Tasmania	210 000

Tabelul 7

Date electrice şi consum energetic specific la prepararea electrolitică a zincului

Densitate de curent	570 A/m²
Randament de curent	90%
Componente ale tensiunii la bornele celulei	
— Tensiunea reversibilă	2,00 V
— Suprapotenţial catodic	0,15 V
— Suprapotenţial anodic	0,60 V
— Căderea ohmică în soluţia de electrolit	0,50 V
— Cădere a ohmică în componentele metalice	0,25 V
Tensiunea medie pe celulă	3,50 V
Consum energetic specific	3,3 kWh/kg

Tabelul 9

Date electrice şi consum de energie specific la prepararea electrolitică a Cu

Densitate de curent	300 A/m²
Randament de curent	85%
Componente ale tensiunii la bornele celulei	
— Tensiunea reversibilă	0,90 V
— Suprapotenţial catodic	0,05 V
— Suprapotenţial anodic	0,60 V
— Cădere ohmică în electrolit	0,40 V
— Cădere ohmică în componentele metalice	0,50 V
— Tensiunea la bornele celulei	2,0 V
— Consum de energie	~ 2 kWh/kg

a Cu electrolitic depăşeşte 600 000 tone anual (v. tabel 8), iar prepararea soluţiei de electrolit cu care se alimentează celulele se face după mai multe variante (v. coloana a 3-a, tabel 8). Tabelul 9 conţine datele electrice ale electrolizei. Prepararea electrolitică a Ni la Outokumpu (Finlanda) şi la două uzine africane are la bază solubilizarea la presiunea atmosferică a matei ce conţine ~ 60% Ni, ~ 30% Cu şi ~ 7% S. Electroliza are loc în celule Hybinette, echipate cu anozi insolubili (Pb). La anod se degajă oxigen, iar acidul format în zona anodului se recirculă pentru solubilizare. Catozii sînt de nichel, temperatura băii de 65°C, *p*H ~ 3, 5, iar densitatea de curent de ~ 200 A/m². Tensiunea la bornele celulei măsoară ~ 3,7 V, randamentul de curent este de ~ 94%, consumul de energie ~ 3,7 kWh/kg, la o puritate a Ni de 99,95%. Vreo 60% din producţia mondială de Co este de provenienţă africană (Shituru şi Luilu-Zair şi Rhokana-Zambia). Materia primă o constituie electrolitul epuizat din uzinele de electroliză. Acestea conţin ~ 40 g Cu/l şi ~ 12 g Co/l (Shituru) şi 32 g Cu/l şi 40 g Co/l (Luilu). Uzinele din cele două localităţi aplică tehnologii diferite de preparare a electrolitului şi electroliza se desfăşoară tot în condiţii diferite:

	Shituru	Luilu
*p*H-ul	~ 7	6,5
Temperatura	~ 50°C	65°C
Densitatea de curent	~ 400 A/m²	500 A/m²
Puritatea Co	93—95%	99,95%
Consumul de energie	6,5 kWh/kg	

O serie de metale cum sînt: Cd, Cr, Mn, Ga, Tl, Te şi In se prepară în instalaţii avînd capacităţi de ordinul tonelor pînă pe la 5000 t/an. Excepţie face Mn, care se produce în cantităţi

Tabelul 8

Principalii producători de Cu electrolitic şi diversele secvenţe urmate le prepararea electrolitului

Ţara, uzina şi localitatea	Capacitatea (tone/an)	Secvenţa
1	2	3
SUA		
Anamas, Twin Battes, Arizona	33 000	S, ES, E
Anaconda, Anaconda, Montana	30 000	S(NH_3), ES, E
Cities Service, Miami, Arizona	5 000	S, ES, E
Cyprus Mines, Bagdad, Arizona	6 500	S, ES, E
Rancers, Miami, Arizona	5 000	S, ES, E
Cyprus Mines, Johnson Comp., Arizona	5 000	S, ES, E
Kennecott, Ray Mines, Arizona	22 000	S, E
Inspiration, Inspiration, Arizona	15 000	S, E
Heda Mining, Lakeshore, Arizona	30 000	P, S, E
Canada		
INCO Metals, Copper Cliff, Ontario	15 000	S (pres.), E
Chile		
Chile Exploration, Chuquicamata	130 000	S, E
RFG		
Duisburger Kupferhütte, Duisburg	10 000	S, E
Zair	125 000	P, S, E
Gecomines, Shituru		
Gecomines, Luilu	90 000	P, S, E
Zambia		
Mufulira, Chambishi	20 000	P, S, E
Anglo-American, Nchanga	110 000	S, E
Anglo-American, Nchanga	100 000	S, ES, E

Notă: S: solubilizare; ES: extracţie cu solvenţi; P: prăjire, E: electroliză.

de 50—60 000 t anual. La noi în țară există uzine de rafinare electrolitică a Au, Ag și Cu și se întreprind cercetări legate de elaborarea tehnologiei de preparare a manganului.

Prepararea electrolitică a aluminiului. Avînd un caracter net diferit de al celorlalte metale, c. aluminiului i s-a consacrat o secțiune separată. La sfîrșitul secolului al 19-lea, Héroult în Franța și, independent de el, Hall în SUA, brevetau procedeul electrolitic de preparare a aluminiului, din topituri de alumină + criolită. Cele dintîi uzine se construiesc la Pittsburg (SUA) și Neuhausen (Elveția). La noi (Slatina) aluminiul se fabrică din 1965. O celulă modernă (fig. 3) constă

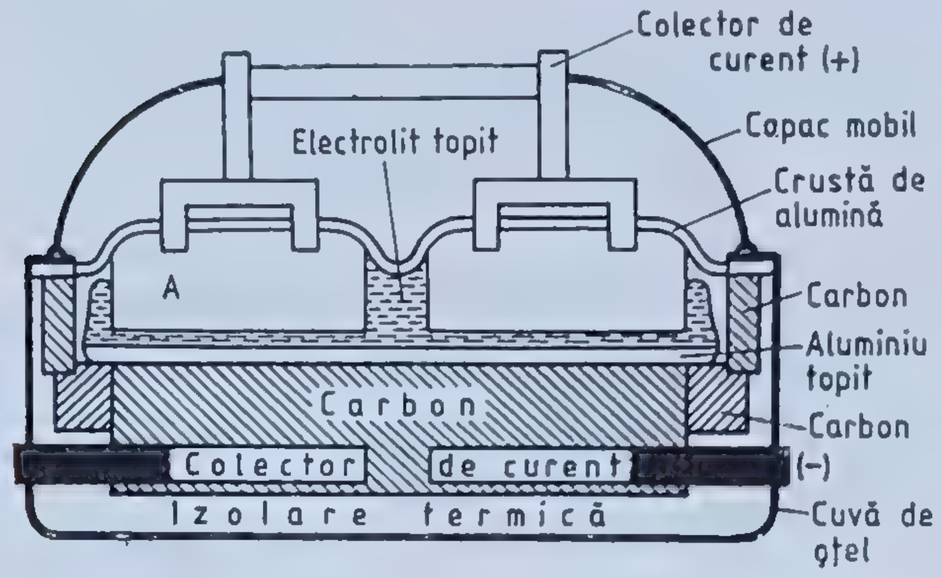


Fig. 3. Celulă de electroliză a amestecului Al_2O_3 + criolită echipată cu electrozi preparați prin coacere, pentru obținerea aluminiului.

dintr-o cuvă dreptunghiulară de oțel, avînd lungimea de 9 —12 m, lățimea de 3—4 m și adîncimea de 1—2 m, căptușită cu material refractar, pentru izolare termică. În interiorul căptușelii de material refractar se găsește celula propriu-zisă, construită din cărbune rezistent la acțiunea corozivă a topiturii ce conține fluoruri și aluminiu. Izolarea termică este astfel realizată încît în partea superioară a celulei să se poată forma, pe pereții interiori, un strat protector de electrolit. Electrolitul este acoperit și de un strat solidificat de alumină (fig. 3). Celula de cărbune este polarizată catodic, iar anozii de cărbune A supuși unei coaceri prealabile (calcinare) la 1000 —1200°C sînt separați de catod cu un strat de electrolit avînd grosimea de 3 — 6 cm. Intensitatea de curent ce traversează celula se situează între 50 și 250 kA. Electrozii calcinați se prepară din păcură, cox și gudron (rezultat la distilarea cărbunilor) și au formă paralelipipedică (lungimea 125 m, lățimea 70 cm, și înălțimea 50 m). Într-o altă variantă, celula de electroliză este echipată cu anozi cu pastă (Söderberg), care se formează din aceleași materiale ca electrozii calcinați, în timpul electrolizei. Impuritățile mai nobile (Fe, Si) se depun în Al, iar cele mai puțin nobile (Ca, Mg) se acumulează în electrolit, ca fluoruri. Rezistivitatea electrozilor calcinați este de $5 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}\ \Omega \cdot cm$, iar densitățile de curent se situează între 0,6 și 1,3 A/cm². La electrozii Soderberg rezistivitatea e cu ~ 30% mai mare, iar densitatea de curent de 0,6 — 0,9 A/cm². Puritatea Al, extras zilnic, este de 99,6 — 99,9%; impuritățile frecvente (Fe, Si, Ti, V și Mn) provin în principal din anod, dar și din alumină. Soluția de electrolit este alcătuită în principal din Al_2O_3 dizolvat în criolită (Na_3AlF_6) topită. Criolita se topește la ~ 1010°C, iar eutecticul Al_2O_3 — Na_3AlF_6 la 960°C și conține ~ 10,5% Al_2O_3. În condițiile de operare industriale concentrația Al_2O_3 coboară la 2—6% (masă). CaF_2, format din CaO prezent ca impuritate în alumină, se găsește la o concentrație staționară de 4—8%. De obicei soluția de electrolit conține criolit artificial, în care se depășește raportul molar dintre NaF și AlF_3 din criolita naturală. Se definește un raport molar criolitic (RC = moli NaF : moli de AlF_3 și altul masic de NaF : masa de AlF_3). Deoarece adaosul suplimentar de AlF_3 îmbunătățește randamentul de curent, în celulele industriale se lucrează la un raport criolitic cuprins între 2 și 3, la 940—980°C. O serie de adaosuri sînt prezente pentru a coborî temperatura de topire a soluției de electrolit pentru a accentua diferența de densitate dintre aluminiu topit (2,3 g/cm³, la 950—1000°C) și soluția de electrolit, pentru îmbunătățirea conductivității (săruri de Li) etc. De exemplu, conductivitatea soluției de electrolit λ, se poate exprima cu următoarea relație empirică:

$$\lambda = \exp\,[2{,}0156 - 0{,}0207(\%Al_2O_3) - 0{,}005(\%CaF_2) -$$

$$- 0{,}0166(\%MgF_2) + 0{,}0178(\%LiF) + 0{,}0063(\%NaCl) +$$

$$+ 0{,}217(RC) - 2068{,}4/T]; \qquad (5)$$

λ se exprimă în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, iar T în Kelvin. În soluția de electrolit transportul ionic al curentului revine, aproape în exclusivitate, ionului Na^+, iar contribuția ionilor F^- este nesemnificativă. Nu s-au evidențiat ioni proveniți de la Al, indiferent de sarcină. Sînt prezente următoarele echilibre de disociere:

$$Na_3AlF_6 \rightleftarrows AlF_6^- + 3Na^+ \qquad (\alpha \simeq 0{,}3$$

și

$$AlF_6^{3-} \rightarrow AlF_4^- + 2F^-;$$

α este gradul de disociere. La $RC < 3$, concentrația ionilor AlF_6^{3-} și F^- scade și crește concentrația ionilor AlF_4^-. Hexafluoraluminatul de sodiu este solvent unic pentru Al_2O_3 și interacțiunea puternică dintre aceste specii este reflectată de modificarea apreciabilă a proprietăților fizico-chimice ale soluției în comparație cu solventul pur. S-au propus următoarele mecanisme de dizolvare:

$$4AlF_6^{3-} + Al_2O_3 \rightarrow 3Al_2OF_6^{2-} + 6F^-$$

și

$$AlF_6^{3-} + Al_2O_3 \rightarrow 3AlOF_2^-;$$

cea dintîi la concentrații mai mici, iar cea de-a doua la concentrații mai mari de Al_2O_3. În ceea ce privește reacțiile de la electrod, cercetări recente ar pleda pentru:

a catod: $Al_2O_3 + 3/2C \rightarrow Al + 3/2\,CO_2$; (a)

reacția $6NaF + Al_2O_3 + 3/2C \rightarrow 2AlF_3 + 3/2CO_2 + 6Na$ (b)

nu este favorizată termodinamic, după cum rezultă din calculul diferenței dintre entalpiile libere standard ale reacțiilor (a) și (b). În condiții industriale Na nu poate să se formeze decît în concentrații foarte mici. Suprapotențialul catodic din celulele industriale se poate calcula cu relația:

$$\eta = [RT(1{,}315 - 0{,}125\ RC)/(1{,}5\ \mathcal{F})]\ln(i/0{,}257) \qquad (6)$$

și se situează în apropierea valorii de 0,1 V; i reprezintă densitatea de curent catodic (A/cm²). La anod reacția poate fi și mai complicată. Luînd în considerare condițiile termodinamice, descărcarea oxigenului ar trebui să conducă în principal la CO, dar din consumul de carbon și din volumul de

gaz format, rezultă că produsul anodic primar este în principal CO_2. Măsurînd numărul de $\mathscr{F}$ care traversează celula, se poate exprima raportul primar CO/CO_2 format anodic. Dacă reducerea $CO_2 \rightarrow CO$ de către aluminiul sau sodiul dizolvați în electrolit nu modifică volumul de gaz, nu același lucru se întîmplă cu particulele de carbon pătrunse în topitură și care nu fac parte din anod. Se mai adaugă perturbatoare, fenomenul de conducție electronică din topitură, reducerea $CO_2 \rightarrow C$ de către metalele din topitură etc. Eliminînd arderea în aer, reacția anodică primară poate fi dedusă din consumul net de cărbune. Deplasarea echilibrului termodinamic spre CO_2 s-a explicat și prin formarea inițială a unui strat de oxigen (descărcat) chemisorbit (fig. 4a). Prezența

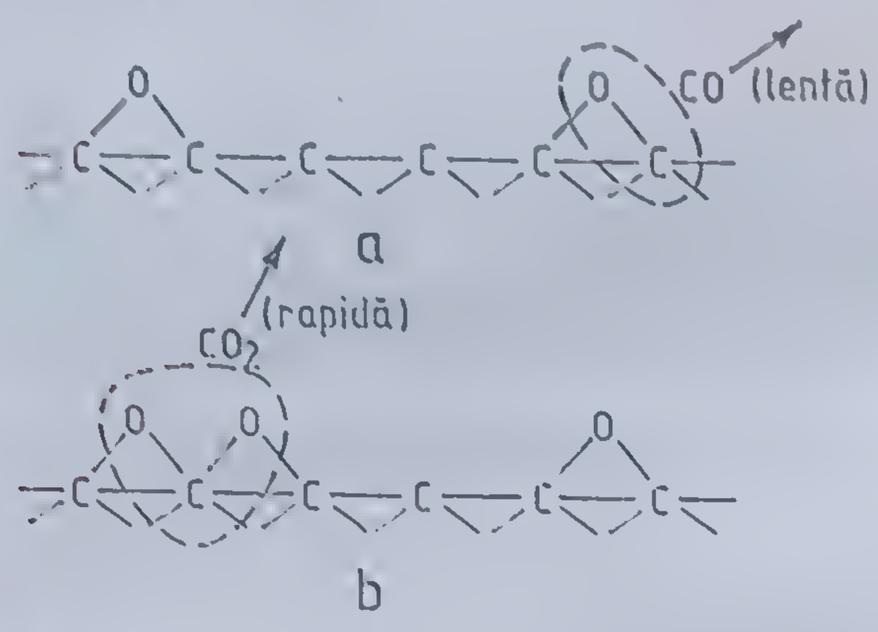


Fig. 4. Schemă pentru formarea CO_2 pe suprafața anodului: a—formarea intermediarului C_2O; b—acoperirea cu oxigen favorizează formarea C_3O_2 din care CO_2 se formează cu ușurință.

oxigenului chemisorbit izolează anodul de ionii O^{2-} ce apropie pentru a se descărca: supratensiunea descărcării crește. Compusul superficial C_2O este stabil și descompunerea lui conform reacției:

$$C_2O \rightarrow CO_{ads} + C$$

are loc lent. Apariția de noi centre libere (C) pe suprafața anodului permite descărcarea a noi cantități de oxigen. Intermediarul C_3O_2 se descompune rapid, conform reacției:

$$C_3O_2 \rightarrow CO_{2,ads} + 2C,$$

(fig. 4b). În condițiile industriale formarea CO este atît de lentă încît CO_2 rezultat din ultima reacție constituie, în exclusivitate (100%), produsul reacției anodice. Pe baza cunoștințelor actuale, se pot accepta următoarele reacții anodice:

$$2Al_2OF_6^{2-} + 2AlF_6^{3-} + C \rightarrow 6AlF_4^- + CO_2 + 4e^- \quad (c)$$

(la RC mari și $c_{Al_2O_3}$ mici)

$$2Al_2OF_6^{2-} + 4F^- + C \rightarrow 4AlF_4^- + CO_2 + 4e^- \quad (d)$$

(la RC mici și $c_{Al_2O_3}$ mici)

$$2AlOF_2^- + 2AlF_6^{3-} + C \rightarrow 4AlF_4^- + CO_2 + 4e^- \quad (e)$$

(la RC și $c_{Al_2O_3}$ mari)

și

$$2AlOF_2^- + 4F^- + C \rightarrow 2AlF_4^- + CO_2 + 4e^- \quad (f)$$

(la RC mici și $c_{Al_2O_3}$ mari).

Ținînd cont de reacțiile parțiale și de reacțiile de solubilizare ale aluminei, reacția globală devine:

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2. \quad (g)$$

Ecuația (Vetter) care exprimă supratensiunea de reacție a procesului anodic, în condiții industriale, este:

$$\eta = RT/[n(z/\nu)\mathscr{F}] \ln(i/i_l), \quad (7)$$

unde etapa lentă implică $z/\nu = 2$ electroni, ordinul de reacție n variază între 0,4 și 0,6 (în funcție de reactivitatea și porozitatea cărbunelui), i_l — densitatea de curent limită (cuprinsă între 0,0039 și 0,0085 A/cm², după cum $c_{Al_2O_3}$ variază între 2 și 8% masă). Ordinul de reacție $n = d\lg i_l/d\lg c$ este de 0,56, în acord cu valoarea obținută din panta Tafel. Prezența bulelor de gaz din soluția de electrolit cauzează o coborîre a conductivității soluției la λ_{ef}:

$$\lambda_{ef} = \lambda(1 - f)^{1,5}, \quad (8)$$

unde λ este conductivitatea în absența bulelor de gaz, iar f — fracțiunea de gaz. Efectul bulelor de gaz aderente la suprafața anodului este mai pronunțat și rezistența efectivă R_{ef} se poate calcula cu ecuația:

$$R_{ef} = R_0\{1 + 0,5(r/d)^3/[1 - (S_b/S_{el})^{1,5}]\}, \quad (9)$$

unde R_0 este rezistența în absența bulelor, r — raza medie a bulelor, d — distanța interpolară, S_b — aria totală a secțiunii bulelor, iar S_{el} — aria totală a electrodului. Trebuie luată în considerare și componenta supratensiunii datorată concentrației (sau difuziei):

$$\eta_{conc} = RT/2\mathscr{F} \ln[i_c/(i_c - i)] \quad (10)$$

unde i_c este densitatea de curent limită datorată concentrației și se poate calcula cu relația:

$$i_c = (z/\nu)\mathscr{F} Dc/\delta, \quad (11)$$

unde $z/\nu = 2$, D — coeficientul de difuzie al compusului ce conține oxigenul, iar δ — grosimea stratului de difuzie. Aceasta din urmă este foarte greu abordabilă și este preferabilă determinarea valorii critice i_c, necesară pentru a genera efect anodic. Efectul anodic este un fenomen frecvent întîlnit în multe procese electrolitice în săruri topite. Manifestare fizică: formarea de bule din ce în ce mai mari pe anod, pe măsură ce unghiul de racord al bulelor diminuează. Coalescența bulelor conduce la o singură bulă enormă, acoperind majoritatea, ba chiar toată suprafața anodului; manifestare electrică: la potențial constant, densitatea de curent se micșorează apreciabil, iar la curent constant (cum se operează în condiții industriale), potențialul crește brusc spre ~ 30V, curentul străpungînd bula de gaz printr-o mulțime de arcuri electrice. La electroliza Al_2O_3, efectul anodic e însoțit de o creștere mare a supratensiunii de concentrație; manifestarea chi-

mică ; modificarea compoziției gazului anodic, de la preponderent CO_2 la conținut bogat în CO, 3—25% CF_4 și concentrații foarte mici de C_2F_6. Efectul anodic poate fi explicat în felul următor : pe măsură ce $c_{Al_2O_3}$ scade (tinde spre epuizare), suprapotențialul crește. În paralel crește tensiunea interfacială dinspre soluția de electrolit și anod, iar efectul electrocapilar indus de creșterea suprapotențialului reduce capacitatea de udare a anodului cu electrolit și unghiul de contact descrește. La un suprapotențial de ~ 1,2 V se creează condiții pentru fixarea fluorului pe cărbune. Compușii fluorocarbonați prezintă energie superficială mică, promovează micșorarea capacității de udare a anodului și favorizează formarea bulelor mari ; reunirea (coalescența) lor declanșează efectul anodic. Odată instalat, efectul anodic favorizează apariția a noi cantități de CF_4, care, la rîndul lor, extind micșorarea capacității de udare a anodului și fenomenul se menține, chiar dacă s-a restaurat concentrația de alumină la valoarea inițială. Efectul anodic nu se întrerupe decît atunci cînd se întrerupe curentul, pentru a permite dispariția bulelor.

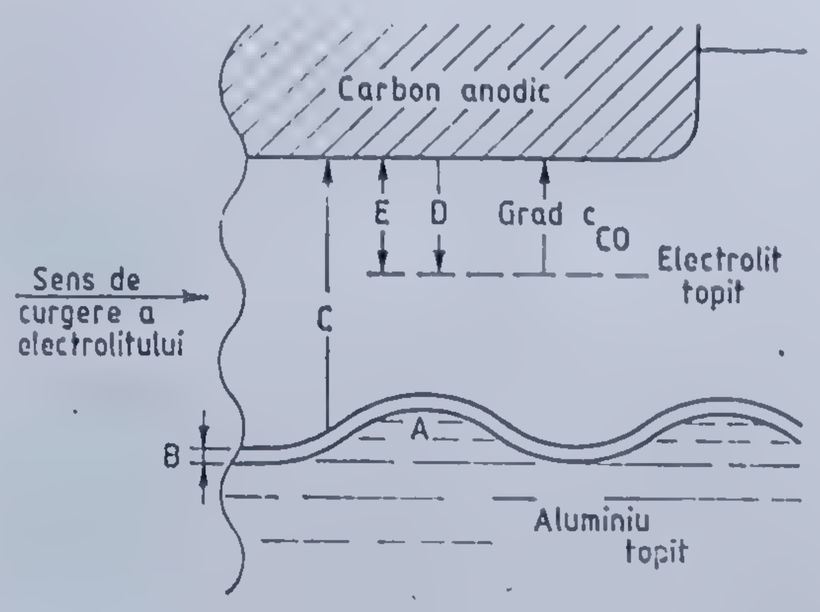


Fig. 5. Zone de reacție dintre produșii obținuți la anodul și la catodul celulei Hall-Héroult. Aceste reacții sînt răspunzătoare pentru scăderea randamentului de curent al celulei.

Randamentul de curent al celulelor industriale Hall-Héroult se situează între 80 și 95% și principala cauză a pierderilor (20 — 5%) o constituie „scurt-circuitul" chimic al produșilor anodici și catodici. Diversele etape și zone de reacție sînt ilustrate în fig. 5. (A : zona superficială a Al topit, de unde provin speciile reduse catodic ; B : strat interfazic prin care difuzează metalul spre soluția de electrolit ; C : zonă de transport convectiv a speciilor reduse ; D : zonă de transport a CO_2 dinspre anod ; E : zona de amestecare și de reacții chimice între speciile reduse și CO_2 ; după reacții urmează dizolvarea și transportul produșilor din zonă. Alături de aceste reacții, pierderi de 1—2% se datorează formării carburii de aluminiu, reducerii unor elemente (P, V, Fe ș.a.). Consumul de energie depinde de tensiunea la bornele celulei E_B și de randamentul de curent r_F, conform relației :

$$\text{kWh/kg} = 298{,}1\ E_B r_{\mathcal{F}}. \qquad (12)$$

Considerînd un raport $CO/CO_2 = 0{,}265$ și un randament de curent de 90%, energia W_1 necesară pentru a reduce γ-Al_2O_3 cu carbon, la 970°C, este 6,419 kWh/kg Al. Cantitatea de energie disipată de celulă (pentru a funcționa izoterm), $W_2 = 8{,}12$ kWh/kg Al, iar cantitatea de energie termică W_3, generată celulei, este 0,53 kWh/kg Al. Raportînd W_1 la suma $W_1 + W_2 + W_3$, se obține randamentul de energie electrică a celulei : 42,6% ; valoarea este caracteristică celulelor moderne Hall-Héroult. Sînt în curs cercetări, cu rezultate promițătoare, pentru înlocuirea anodului de cărbune al cărui consum se ridică la 0,5 t/t de Al, cu anozi insolubili și catozi avînd o bună capacitate de udare. Celule echipate cu asemenea electrozi, lucrînd cu un randament de curent de 90%, au tensiunea la bornele celulei de numai 3,4 V (față de 4,30 în celulele cu anod de cărbune care se consumă). Lucrînd la densități de curent de 10^4 A/m², aceste celule au un consum de ~ 11,2 kWh/kg Al, cu ~ 25% mai puțin decît în celulele convenționale. Înlocuirea Al_2O_2 cu $AlCl_3$ și a criolitei cu cloruri alcaline permite obținerea aluminiului (solid sau topit) cu un consum de energie de numai ~ 9 kWh/kg Al. Rafinarea Al se efectuează în celule avînd anodul din aliaj de Al—Cu, electrolitul dintr-un amestec de halogenuri și Al_2O_3 (v. tabel 10) și catozi de grafit (așezați în partea superioară

Tabelul 10

Date caracteristice la rafinarea aluminiului

Datele	Valori numerice la		
	Hoopes	Pechiney	A.I.A.G. (Neuhausen)
Stratul catodic			
Puritate Al(%)	99,98	99,99	99,99
Densitate (g/cm³)	2,29	2,30	2,30
Compoziția electrolitului (%)			
NaF	25...30	17	18
AlF_3	30...38	23	48
CaF_2	—	—	16
BaF_2	30...38	—	18
$BaCl_2$	—	60	—
Al_2O_3	0,5...7,0	—	—
Densitate (g/cm³)	2,5	2,7	2,6
Rezistivitate, Ω·cm	0,3	0,75...0,85	1,1
Stratul anodic (%)			
Al	75	67	70
Cu	25	33	30
Densitate (g/cm³)	2,8	3,14	3,05
Parametrii de operare			
Intensitate de curent (A)	$2 \cdot 10^4$	$2{,}5 \cdot 10^4$	$1{,}4 \cdot 10^4$
Tensiune la borne (V)	5—7	6,9	5,5...5,3
Densitate de curent (A/cm²)	0,95	0,40	0,36
Randament de curent (%)	90...98	96...98	92...95
Temperatura de lucru (°C)	950...1000	750	740

a celulei). Tabelul 10 conține date caracteristice pentru funcționarea celulelor de rafinare la 3 companii. Sodiul, calciul, beriliul, titanul ș.a. metale se prepară electrolitic din topituri. La sodiu se pornește de la NaOH topit sau NaCl topită, caracteristicile electrolizei fiind redate în tabelul 11. Calciul

Tabelul 11

Date caracteristice la prepararea electrolitică a Na, pornind de la NaOH topit și NaCl topită

Date	Valori numerice	
	NaOH topit	NaCl topită
Intensitate de curent (A)	$4 \cdot 10^3 \ldots 10 \cdot 10^3$	$2{,}4 \cdot 10^4 \ldots 5 \cdot 10^4$
Tensiune la borne (V)	4...5	6
Randament de curent (%)	45...50	78
Temperatură (°C)	300...320	590
Consum de energie (kWh/kg)	11...12	9...10

se prepară din topitură de $CaCl_2$, la densități de curent de 1,2—$-1{,}5 \cdot 10^3$ A/dm² și tensiunea de 15 ... 17 V; celula este echipată cu anozi de grafit și catod (de contact) din oțel, pe care Ca se depune solid. Prin purificare ulterioară se atinge o puritate de 99%. Beriliul se poate obține prin electroliza ignee (400°C) a amestecului 1 $BeCl_2$: 1 NaCl, în două etape: în cea dintîi se extrag metalele electropozitive, iar în etapa a doua, după înlocuirea catozilor, se obține Be. Prelucrarea ulterioară a cristalelor pînă la obținerea lingourilor întîmpină dificultăți mari și pierderi apreciabile de metal, randamentele de curent fiind modeste (15 — 30%). Într-o altă variantă, Be se obține în stare topită, dintr-un electrolit alcătuit din 50% BaF_2 și 50% oxifluorură de Be ($2BeO \cdot 5BeF_2$). Creuzetul de grafit (+) conține electrolitul topit, iar Be se colectează la catodul de contact situat în partea superioară a creuzetului. În tabelul 12 sînt redate caracteristicile de ope-

Tabelul 12

Date caracteristice de operare la prepararea electrolitică a Be din $BaF_2 + 2BeO.5BeF_2$

Date	Valori numerice
Intensitate de curent (A)	500...600
Tensiune la borne (V)	55
Randament de curent (%)	80
Consum de energie (kWh/kg)	400
Diametrul creuzetului de grafit (cm)	11
Înălțimea creuzetului (cm)	9

rare a celulei. Titanul se obține prin descompunerea electrolitică a $TiCl_4$ care se alimentează continuu, cu un debit determinat, în topitura amestecului ternar NaCl + KCl + + $MgCl_2$, menținută la 650—750°C. Densitățile de curent sînt de 100 — 300 A/dm², randamentul de curent de 75% iar puritatea de ~ 95%. Prin rafinare electrolitică, în atmosferă de argon, se obține o puritate de 99,8%.

Bibl.: Ettel V. A. și Tilak B. V., *Electrolytic Refining and Winning of Metals*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, ed. by J. O' M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager și R. E. White, Plenum Press, New York — London, 1981, vol. 2, p. 32; Haupin W. E. și Frank, W. B., *Electrometallurgie of Aluminium*, idem, p. 301; Firoiu, C., *Tehnologia proceselor electrochimice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, cap. 3 și 4.

ELECTRON, particulă elementară, constituent general al materiei, avînd masa de repaus $m_0 = 9{,}108 \times 3 \cdot 10^{-31}$ kg (echivalentul în energie $m_0c^2 = 0{,}510976$ MeV) și sarcină elementară negativă : $e = -1{,}602 \cdot 06 \cdot 10^{-19}$C. Are spinul 1/2 și un moment magnetic de $0{,}92827 \cdot 10^{-23}$ A · m². Este prezent în majoritatea fenomenelor fizice, mai ales la trecerea curentului electric prin metale, semiconductori ș.a., precum și în toate reacțiile electrochimice (procese de electrod, echilibre redox ș.a.). Istoria e. debutează odată cu experiențele de descărcări în gaze (Crookes), iar denumirea i se datorează lui Stoney (1891). Etimologia cuvîntului este greacă, semnificînd cuvîntul chihlimbar (galben), material legat de experiențele de electrizare de pe la sfîrșitul secolului al 18-lea. E. posedă proprietăți ondulatorii, lungimea de undă asociată $\lambda = h/p$ (unde h este constanta lui Planck, iar p-impulsul) este de 1,2Å pentru energia de 100 eV.

E. solvatat. Cu mai bine de un secol în urmă, în 1864, Weyl găsea că metalele alcaline se dizolvă în amoniac lichid, dînd soluții de culoare albastră, stabile, dacă erau pure. În 1908, Kraus făcea presupunerea că în amoniacul lichid metalele alcaline se găsesc în echilibru cu cationii proprii și e. solvatați. De atunci încoace, proprietățile e. amoniacal au fost mult studiate, prin metoda conductibilității, RES, RMN, și prin spectroscopie optică, iar proprietățile sale reducătoare mult exploatate în sinteza organică. În general, metalele alcaline sînt dizolvate, iar e. solvatați care se formează sînt relativ stabili în amine și esteri, lichide cu constantă dielectrică mare și proprietăți donoare accentuate. Sărurile cristaline topite, soluțiile de metale în halogenuri alcaline topite și sărurile de tetraalchilamoniu electrolizate constituie de asemenea medii de stabilizare a e. Recent (1967), s-a descoperit că și solvenții aprotici, cum este de exemplu hexametilfosforamida, formează cu metalele alcaline soluții albastre, reducătoare, stabile cîteva ore. E. hidratat a fost decelat de radiochimiști în jurul anului 1958. Pînă la acea dată se credea că în apa iradiată cu raze X, γ sau e., unica specie reducătoare o constituie atomii de hidrogen. Descoperirea unor anomalii în mecanismul acestor reacții a condus la concluzia că alături de hidrogen trebuie să existe încă o specie reducătoare, care s-a dovedit a fi e. hidratat. E. hidratați (e_{aq}^-) iau naștere prin încetinirea pînă la energii termice a e. rezultați în urma unei excitări electrice, fotochimice sau termice, a atomilor aflați într-o soluție apoasă. Descoperirea lor tîrzie se datorează faptului că sînt greu de deosebit chimic de atomii de hidrogen, cu care au fost confundați. De fapt, e_{aq}^- și H constituie o pereche conjugată acido-bazică, în care cel dintîi constituie baza și are deci puterea reducătoare mai mare. Prin descoperirea e. hidratat s-au elucidat multe mecanisme de reacție, în special în domeniul chimiei radiațiilor și al fotochimiei; de asemenea o serie de alte mecanisme vor trebui reconsiderate, avînd în vedere intervenția dovedită a e. hidratat. Neavînd masă nucleară, e. hidratat se transformă cu multă ușurință, ceea ce explică marea lui reactivitate și stabilitatea redusă. Este indiscutabil agentul reducător cel mai simplu și mai energic al apei, iar viața lui medie este de ordinul 10^2 μs. De aceea studierea e. hidratat a fost facilitată de apariția acceleratorilor electronici avînd debite ale dozei mari și pulsuri scurte, capabili să-i genereze în concen-

traţii mari. Azi, graţie acceleratorilor şi spectroscopiei rapide, cercetarea e. hidratat a fost mult simplificată; este posibilă urmărirea dispariţiei benzii de absorbţie în intervale variind între aproximativ 10^{-6} şi 10^{-2} s. În anumite condiţii, timpul de înjumătăţire al e. hidratat poate fi mărit şi deci reactivitatea sa micşorată; descompunerea spectrului său oferă un minunat mijloc de măsurare a vitezelor de reacţie cu substanţele solubile în apă. Pînă în 1962, cînd spectrele acestea nu erau disponibile, chimiştii foloseau cinetica competitivă şi obţineau constante de viteză relative. Metoda a relevat multe din proprietăţile e. hidratat şi a sugerat diverse metode noi de producere a lui. Fig. 1 reproduce spectrul de

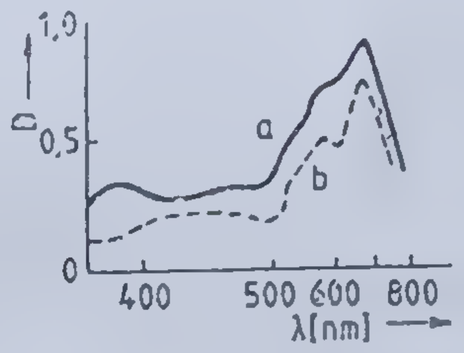


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al e^-_{aq} în soluţii iradiate: a — Na_2CO_3, 0,05 M şi b — apă dezaerată.

absorbţie al e. hidratat, fotografiat de Hart şi Boag (1962), folosind un fascicul de electroni de 1,8 MeV, în pulsuri de 2 μs, îndreptate asupra unei soluţii de carbonat de sodiu (a) şi apă dezaerată (b). Se observă prezenţa unui maxim bine definit în jurul valorii de 700 nm. Mai simplă şi mai precisă decît tehnica spectrofotografică, spectrofotometria oferă şi posibilitatea obţinerii de date referitoare la cinetica reacţiei de consumare a e. hidratat în reacţiile cu diverse combinaţii prezente în soluţia iradiată. În fig. 2 este reprodusă curba de

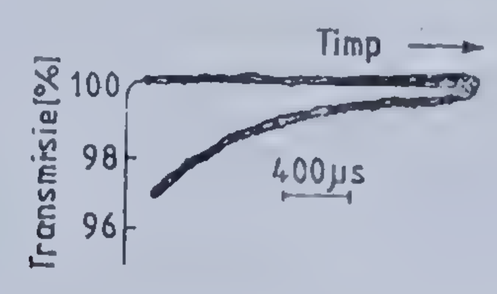


Fig. 2. Curba de descompunere a spectrului e^-_{aq} la pH = = 8,3, 690 nm şi concentraţie iniţială de 18 nMe^-_{aq}.

descompunere a unei soluţii, care în momentul pulsului de iradiere avea o concentraţie de 18 nM e^-_{aq} la o lungime de undă de 690 nm. Linia orizontală superioară este trasată cu 20 ms înainte de pulsul de raze X (avînd durata de 0,4 μs) şi care corespunde unei transmisii luminoase de 100%. Prezenţa unor substanţe reactive faţă de e^-_{aq} accelerează descompunerea acestuia din urmă iar efectul lor asupra curbei de descompunere serveşte ca bază pentru calculele cinetice. În general, se caută realizarea unor astfel de condiţii încît e^-_{aq} să se consume prin reacţii de ordinul I sau II (în raport cu e^-_{aq}), cînd constantele de viteză se pot obţine relativ uşor şi precis. Reacţiile de ordinul I au loc între e. hidrataţi, pe de o parte, şi substanţa dizolvată sau solvent pe de altă parte, iar cele de ordinul II prin combinarea a doi e. hidrataţi între ei, cum se întîmplă de exemplu în soluţii alcaline saturate cu hidrogen:

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$$

Pentru a ilustra metoda competitivă vom considera de exemplu reacţia acidului cloroacetic cu e^-_{aq}, şi atomi de hidrogen:

$$ClCH_2COO^- + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + .CH_2COO^-$$

$$ClCH_2COO^- + H \begin{cases} \nearrow H^+ + Cl^- + .CH_2COO^- \ (10\%) \\ \searrow H_2 + ClCHCOO^- \ (90\%) \end{cases}$$

Reacţia cu atomii de hidrogen produce în principal 90% hidrogen molecular, pe cînd e. hidratat produce întotdeauna ioni Cl^-. Această metodă a pus în evidenţă e. hidratat nu numai în radioliză ci şi în mai multe reacţii fotochimice şi termice. În alte cazuri, distincţia dintre e^-_{aq} şi H se poate face pe baza diferenţei de reactivitate faţă de N_2O sau CH_3OH. Cu primul, reacţiile au loc în felul următor:

$$N_2O + e^-_{aq} \rightarrow N_2 + O^-, \text{ cu } k_1 = 5{,}6 \cdot 10^9\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

şi

$$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH, \text{ cu } k_2 < 3 \cdot 10^5\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

Diferenţa de reactivitate, exprimată prin raportul constantelor de viteză corespunzătoare, este de $\sim 2 \cdot 10^4$. Cu metanolul, reacţiile sînt:

$$CH_3OH + e^-_{aq} \rightarrow e^-_{sol}, \qquad \text{cu } k_3 < 10^4 mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

şi

$$CH_3OH + H \rightarrow H_2 + .CH_2OH, \text{ cu } k_4 = 2 \cdot 10^6\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

De astă dată, reactivitatea atomilor de hidrogen e mai mare, cu un factor ce depăşeşte $2 \cdot 10^2$. Dacă în locul N_2O sau al metanolului, luaţi separat, se ia amestecul lor, se obţine un sistem extrem de eficient de diferenţiere a celor două specii; cu e^-_{aq} se obţine azot, iar cu atomii de hidrogen are loc degajarea de hidrogen molecular. Această metodă este mai sensibilă şi mai uşor de aplicat decît metoda spectrofotometrică a cărei utilizare este limitată la anumite condiţii. Una din proprietăţile importante ale e^-_{aq} este timpul de înjumătăţire, din a cărui valoare se poate deduce reactivitatea faţă de apă şi echilibrul chimic cu apa; constanta de echilibru permite apoi calcularea unor parametri termodinamici caracteristici. Valoarea timpului de înjumătăţire depinde de pH-ul soluţiei; de exemplu, în soluţii neutre, ea se cifrează la 230 μs şi se datorează în primul rînd reacţiei cu cei 10^{-7} ioni gram de H^+ prezenţi. Pentru a micşora efectul reacţiei cu atomii de hidrogen, radicalii hidroxil şi ionii hidrogen formaţi în timpul pulsului de raze X, Hart şi colaboratorii (1966) au lucrat cu concentraţii de $e^-_{aq} < 10^{-8}$ şi la un pH = 8,3. În aceste condiţii, reacţia cu apa:

$$e^-_{aq} + H_2O \rightleftarrows H + OH^-$$

are o viteză specifică de 16 $mol^{-1} \cdot s^{-1}$, iar viaţa medie în apă pură este:

$$\frac{0{,}693}{55{,}5} \cdot 16 = 780\ \mu s.$$

Soluţiile alcaline prelungesc viaţa e. hidratat, graţie reacţiei regeneratoare:

$$H + OH^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$$

La pH <9,6 viața medie a e^-_{aq} atinge ordinul milisecundelor. În soluție alcalină diluată, principala reacție consumatoare de e. hidratați este:

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

La pH <9,6 reacția de formare a hidrogenului molecular, după schema:

$$e^-_{aq} + H \rightarrow OH^- + H_2$$

și a hidrogenului atomic:

$$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H$$

micșorează viața sa. Hidrogenul molecular este complet inert față de e^-. S-a calculat constanta de echilibru K a reacției cu apa:

$$e^-_{aq} + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H + OH^-$$

găsindu-se:

$$K = k_1/k_2 = 16/2{,}3 \cdot 10^{-7} = 7 \cdot 10^7$$

Entalpia liberă ΔG corespunzătoare valorează + 8,4 kcal/mol. Din entalpia liberă ΔG a reacției de reducere a ionilor hidrogen:

$$H^+ + e^-_{aq} \rightarrow \frac{1}{2} H_2,$$

care se cifrează la + 63,9 kcal/mol, se calculează un potențial redox standard de −2,77 (Baxendale, 1964). Entalpia liberă de hidratare a e. este puternic negativă (−1,66 eV după Baxendale, 1964; −1,70 eV după Jortner, 1966), și se apropie foarte mult de energia maximului de absorbție optică. E. hidratat este un agent reducător mai energic decît hidrogenul atomic, diferența dintre potențialele lor redox standard valorînd 0,7V. Potențialul redox standard de −2,77V situează e^-_{aq} în seria potențialelor redox, după Na și înaintea Sr. Măsurătorile de conductibilitate au demonstrat nu numai sarcina unitară negativă a e. hidratat, ci și marea sa mobilitate; astfel, conductibilitatea echivalentă a e^-_{aq} nu diferă mult de cea a ionului OH^- dar este mult inferioară conductibilității echivalente a e. amoniacal, e^-_{am} (tabelul 1). E. hidratat este un ion puternic colorat, tocmai ca și e. amoniacal. Procesul de hidratare sau de solvatare are loc prin polarizarea moleculelor de solvent, în urma interacțiunilor de tip e-dipol. Cîmpul datorat e. induce în moleculele de solvent un astfel de potențial încît e. este captat ca într-o trapă și stabilizat. Energia de solvatare, coeficientul de difuzie și distanța pînă la care se manifestă interacțiunea atestă o distribuție de sarcină superioară celei existente în jurul ionului I^-; raza distribuției de sarcină este cuprinsă între 0,25 și 0,30 nm. În stare fundamentală raza e^-_{aq} ar fi de 0,28 nm, cu o rază a cavității de 0,145 nm, egală cu distanța care separă 2 atomi de oxigen în apă. În tabelul 2 sînt date cîteva

Tabelul 1

Conductibilitățile echivalente ale electronului hidratat, amoniacal și ale ionului OH^-

Specia	A(Mho · cm²) la 25°C
OH^-	198,6
e^-_{aq}	177
e^-_{am}	1022

Tabelul 2

Proprietăți ale electronului hidratat

- Maximul spectrului de absorbție, $\lambda_{max} = 720$ nm
- Coeficientul molar de extincție, la maximul de absorbție $E_{720} = 180.500\ mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- G: 2,6 ioni/100 eV
- pK, pentru reacția: $e^-_{aq} + H_2O \rightleftarrows H + OH^-$ este 6,16
- $T_{1/2}$ (pentru reacția cu apa): 780 μs(la $pH = 8{,}3$): 230 μs(la $pH = 7$)
- Constanta de difuzie: $4{,}7 \cdot 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$
- Potențial redox standard, ε°: −2,77 V $\left(e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O\right)$
- $\Delta G^\circ_{hidratare}$: 38,36 kcal/mol)
- $\Delta H^\circ_{hidratare}$: − 37,8 kcal/mol
- $\Delta S^\circ_{hidratare}$: −1,9 cal/mol · grad

din mărimile fizice caracteristice e. hidratat. Datorită reactivității mari (viteze de reacție mari) și rolului său fundamental în procesele de transfer electronic, e. hidratat prezintă mare importanță pentru studiul mecanismelor reacțiilor de reducere. În general vitezele mari de reacție ale e^-_{aq} se corelează cu disponibilitatea unor orbitali vacanți în partenerul de reacție. Deseori aceste reacții sînt controlate de difuzie, nu necesită energie de activare, sau numai una mică (3—4 kcal/mol) și sînt însoțite de schimb apreciabil de entalpie liberă. Aceste fapte atestă un efect redus al barierei de energie potențială dintre e^-_{aq} și reactant asupra vitezei de transfer electronic. deși e. hidratat este reținut în caja de hidratare cu o energie de ~ 40 kcal/mol. Apoi, nu trebuie neglijate nici unele restricții de energie potențială, datorate e. exteriori aparținînd particulei care acceptă e. și nici bariere energetice datorate învelișului de hidratare al acesteia. Însumarea efectelor enumerate ar trebui să creeze o barieră de energie potențială net superioară celei aproape invariant observate de ~3,5 kcal/mol. Se poate deci conchide că, datorită dimensiunilor sale mici, e. traversează bariera energetică prin efect tunel, fără a forma stări de tranziție. Tunelarea depinde, evident, de înălțimea și lățimea barierei de energie și de variația totală de energie înregistrată în cursul reacției. Lățimea barierei de energie depinde de distanța care separă e. de orbitalul vacant din partenerul de reacție. Mecanismul prin tunelare este mult favorizat de diferența mare dintre nivelul de energie al e. încorporat în particula acceptoare și nivelul energetic al e. hidratat; cel din urmă trebuie să fie superior celui dintîi. Atunci cînd afinitatea pentru e. a reactantului depășește net 40 kcal/mol, reacția are loc fără prealabila modificare a configurației electronice interne și a învelișului de hidratare a reactantului; este tocmai ceea ce se constată în multe reacții ale e^-_{aq}, controlate de difuzie. Lucrurile se schimbă în cazul reacțiilor cu molecule sau ioni care dobîndesc o afinitate apreciabilă pentru e. numai după o prealabilă rearanjare a configurației electronice și a învelișului de hidratare. Să considerăm un asemenea reactant, care în stare fundamentală manifestă o afinitate mică pentru e. Apropierea lui de e. hidratat pînă la o anumită distanță critică va determina o probabilitate mică, dar diferită de zero, de a găsi e. în reactant. Această probabilitate se poate asimila cu un

coeficient de „tunelare". Dacă reactantul se reorganizează structural într-o configurație care acceptă e. într-un nivel energetic inferior, probabilitatea de incorporare a acestuia este mărită. Dacă reorganizarea creează o diferență de nivel energetic mai mare decît 40 kcal/mol, reacția va tinde să se desfășoare complet. Viteza globală a reacției va depinde de nivelul inițial al e. și de iuțeala de rearanjare a produsului stabil. Dacă cel dintîi parametru este mai important, reacția nu va avea energie de activare; dacă rearanjarea intermoleculară necesită o energie de activare de 3—4 kcal/mol, se va înregistra un acord cu măsurătorile experimentale. Acest mecanism ar constitui singura explicație plauzibilă pentru o serie de reacții ale e. hidratat cu unii compuși aromatici sau carbonilici, ale căror viteze specifice se întind pe mai multe ordine de mărime, dar au practic aceeași energie de activare. Multe din aceste substanțe au o afinitate pentru e. prea mică pentru a concura cu energia de hidratare a e. fără o rearanjare structurală a produsului de reacție. Reacțiile e. hidratat cu H și OH, ambii produși de radioliză ai apei, sînt controlate de difuzie; cu hidrogenul are loc mai întîi saturarea orbitalului vacant, formîndu-se anionul H^-, care apoi reacționează cu apa, cu liberare de hidrogen molecular:

$$e^-_{aq} + H \rightarrow H^- \quad (k = 2{,}5 \cdot 10^{10}\ mol^{-1} \cdot s^{-1})$$

și

$$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$$

$$OH + e^-_{aq} \rightarrow OH^- (k = 3 \cdot 10^{10}\ mol^{-1} \cdot s^{-1})$$

Reacția cu peroxidul de hidrogen, un alt produs primar de radioliză al apei, duce la ruperea legăturii peroxidice, cu paralela apariție a două vacanțe în orbitalii celor două fragmente, dintre care una va fi ocupată de e.:

$$e^-_{aq} + HO - OH \rightarrow HO + OH^- (k = 1{,}2 \cdot 10^{10}\ mol^{-1} \cdot s^{-1})$$

Neavînd orbital vacant, molecula de apă se comportă ca un sistem saturat față de e. hidratat, ceea ce ar sugera absența vreunei interacțiuni chimice. Totuși, există dovezi sigure despre reacția dintre H_2O și e^-_{aq}, dar ea se desfășoară de 10^7 ori mai lent decît reacțiile controlate de difuzie; produșii de reacție sînt H și OH^-:

$$e^-_{aq} + H_2O \rightleftarrows H + OH^- \ (k = 16\ mol^{-1} \cdot s^{-1}).$$

Moleculele neutre precum și ionii pozitivi sau negativi reacționează cu e. hidratat cu viteze ce depind în largă măsură de disponibilitatea vacanțelor din orbitalii lor. Ionii negativi saturați electronic, cum sînt HCO_3^-, CO_3^{2-}, CN^-, CNO^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, N_3^-, $H_2PO_4^-$ reacționează cu viteze mai mici decît $10^7\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$; ca și cu apa, în cazul cînd are loc, reacția pare că se soldează cu ruperea unor legături chimice. Fig. 3 conține constantele de viteză ale reacțiilor unor molecule și ioni cu e. hidratat. La electroliză, atunci cînd potențialul catodului este puternic negativ ($< -2{,}7$ V), este posibilă stabilirea unei concentrații staționare de e. hidratați. Pare însă puțin probabilă apariția sa ca specie inițială, la degajarea hidrogenului sau la alte procese catodice care au loc pe metale avînd bune proprietăți electrocatalitice, care chemisorb H și pe care degajarea H_2 se poate desfășura cu viteze mari, dar la potențiale catodice relativ joase. Identificarea e. hidratat ca principală specie reducătoare în apa iradiată și descoperirea producerii sale pe cale fotochimică, în reacțiile de transfer de sarcină în electroliză și în anumite reacții termice, are consecințe deosebite în chimie și biologie. Avînd în vedere formarea

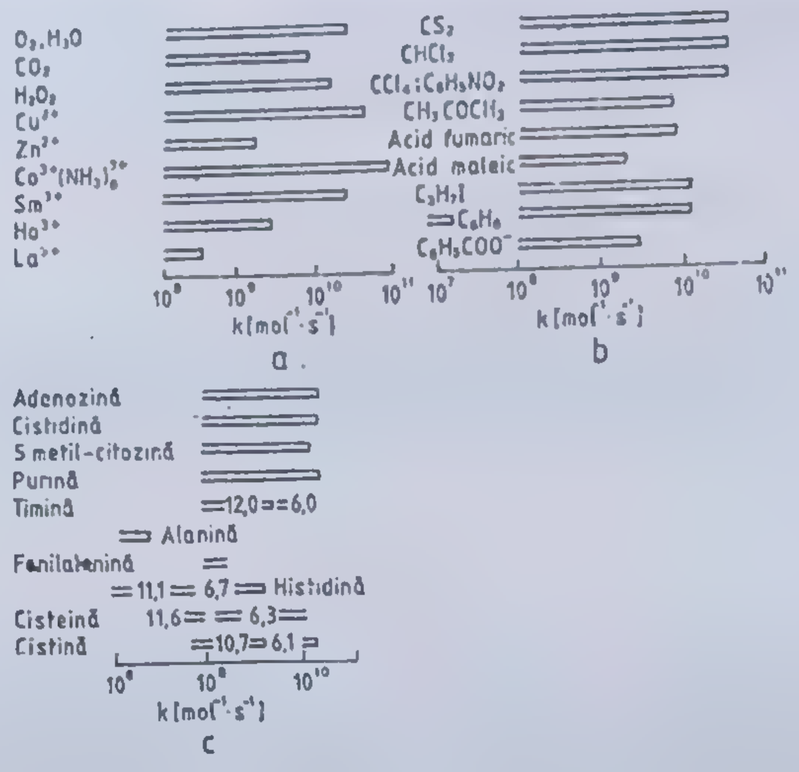


Fig. 3. Constante de viteză ale electronului hidratat: *a* — cu substanțe anorganice, *b* — substanțe organice, *c* — — cîțiva aminoacizi, unele purine și pirimidine. La acestea din urmă unele constante de viteză se dau la două valori ale *p*H-ului (mărimile înscrise pe figură).

sa, în radioliză, din electroni termici, și în fotoliză, din ioni excitați, este evidentă apariția sa ca intermediar și sub influența luminii. Avînd în vedere marea sa reactivitate cu CO_2 (v. fig. 3), el ar putea constitui specia reducătoare primară implicată în fotosinteză. Aceasta face ca, actualmente, să fie necesară reconsiderarea mecanismelor propuse în radiochimie, fotochimie, electroliză ș.a. Deși reacțiile e. hidratat nu sînt specifice cu diversele combinații, calea utilizării sale ca reactiv analitic nou este deschisă. Datorită coeficientului său de extincție molar mare, el poate fi sesizat în concentrații foarte mici (10^{-9}M); aceasta permite decelarea în concentrații submicromolare a unor compuși cu care viteza specifică de reacție depășește valoarea $10^9\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$. În virtutea faptului că este principalul agent reducător generat în mediu apos, e. hidratat dobîndește o mare importanță în radiobiologie. Cunoscîndu-se reactivitatea e. hidratat cu o serie de compuși de importanță biologică, problema localizării atacului radiațiilor este mult simplificată. Pentru radiobiolog este esențial faptul că e^-_{aq} reacționează mult mai repede cu constituenții purinici și pirimidinici ai ADN decît cu aminoacizii constituenți ai proteinelor. ADN este aproape sigur sediul unor atacuri din partea e. hidratat în timpul iradierii, deși există cîteva legături foarte reactive și în sînul proteinelor. Cunoașterea constantelor de viteză constituie un prețios ajutor în înțelegerea acestor reacții complexe; printre altele, ea permite explicarea efectului terapeutic al radiațiilor în tratamentul cancerului. Cunoașterea constantelor de viteză nu e lipsită de interes nici în chimia alimentară, unde sterilizarea prin iradiere se practică pentru conservarea alimentelor pe o scară din ce în ce mai largă; reactivitatea diferită a e. hidratat față de diverșii componenți care conferă gust și aromă alimentelor poate fi exploatată în perfecționarea acestui mod de conservare.

ELECTRONEGATIVITATE, mărime convențională care reflectă capacitatea unui atom dintr-o moleculă de a atrage spre sine electronii de valență. Noțiunea de e. a fost introdusă de L. Pauling (1931) care a propus o scară de valori numerice dedusă din comparația energiilor de disociere ale legăturilor heteronucleare D_{A-B} cu energiile de disociere ale legăturilor homonucleare D_{A-A} și D_{B-B}. Metoda lui Pauling permite estimarea diferențelor de electronegativitate $x_A - x_B$ după relația:

$$x_A - x_B = 0{,}208 \sqrt{\Delta_{AB}}$$

unde Δ_{AB} reprezintă diferența dintre energia de disociere (experimentală) a legăturii heteronucleare și media energiilor de disociere ale legăturilor homonucleare:

$$\Delta_{AB} = D_{AB} - 0,5(D_{A-A} + D_{B-B})$$

Lui-mi arbitrar valoarea 0 pentru litiu $x_{Li} = 1$ se calculează valorile acestei mărimi pentru toate celelalte elemente. Mulliken (1934) a propus calcularea e. prin relația:

$$x_N = \frac{I + A}{2}$$

unde I = energia de ionizare iar A = afinitatea pentru electron (ambele în electron-volți). Valorile e. după Mulliken se pot transforma în valori comensurabile cu cele din scara Pauling, prin împărțire cu coeficientul 3,15, astfel că se obțin valori comparabile prin relația:

$$x = \frac{I + A}{6,3}$$

Concordanța între valorile e. în scara Pauling și scara Mulliken este bună. Metoda Mulliken are dezavantajul că afinitățile pentru electron sînt greu măsurabile. O altă modalitate de calculare a e. a fost propusă de Gordy (1946) care folosește următoarea relație:

$$x = 0,31\left(\frac{n+1}{r}\right) + 0,50$$

unde n este numărul electronilor de valență iar r — raza covalentă. În 1958 Allred și Rochow propun pentru calculul e. relația:

$$x = 0,36\frac{Z_{ef}}{r^2} + 0,74$$

unde Z_{ef} este sarcina nucleară efectivă (care se poate calcula folosind regulile empirice ale lui Slater) iar r — raza covalentă (exprimată în cm). Întrucît valorile razelor covalente sînt variabile în combinații diferite, rezultă valori ușor diferite și pentru e. În tabel sînt redate valorile e. obținute prin cele trei metode. Toate metodele de determinare a e. sînt empirice și nu au o bază teoretică bine definită, dar valorile obținute permit compararea elementelor chimice între ele și servesc la calcularea (aproximativă) a unor mărimi utile. Astfel polaritatea legăturii, exprimată ca procent de caracter ionic (i) după relația:

$$i = 1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2}$$

unde x_A și x_B sînt valorile e. pentru atomii A și B sînt:

$x_A - x_B$	i(%)	$x_A - x_B$	i(%)	$x_A - x_B$	i(%)
0,2	1	1,4	39		
0,4	4	1,6	47	2,4	76
0,6	9	1,8	55	2,6	82
0,8	15	2,0	63	2,8	86
1,0	22	2,2	70	3,0	89
1,2	30			3,2	92

Folosind aceste valori se deduce de exemplu că gradul de caracter ionic (în procente) pentru cîteva legături heteronucleare are următoarele valori:

	i(%)		i(%)		i(%)
Si—O	50	Si—N	26	Na—Cl	70
B—O	44	B—N	18	Cs—F	92
P—O	39	P—N	18		
C—O	22	C—N	6		
N—O	6				

În același mod se calculează că legătura NaCl are (numai) 70% caracter ionic iar legătura CsF 92% caracter ionic, ceea ce sugerează că aceste legături au o componentă covalentă ce nu poate fi ignorată. Mărimea e. poate servi la calculul energiei legăturii heteronucleare, cînd se cunosc energiile legăturilor homonucleare:

$$E_{AB} = 0,5(E_{AA} + E_{BB}) + 23,06\,(x_A - x_B)^2$$

sau al lungimilor de legătură, cunoscînd razele covalente; după relația Schomaker-Stevenson:

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0,09|x_A - x_B|$$

Deși valorile acestor proprietăți, calculate cu ajutorul e., sînt aproximative, ele sînt utile mai ales în scop comparativ. S-au făcut numeroase încercări de a folosi e. pentru interpretarea diferitelor proprietăți ale elementelor. Astfel s-a sugerat (I. Haiduc) că sînt stabile structurile ciclice și catenele polimerilor anorganici al căror schelet este format din două elemente diferite, pentru care media electronegativităților este apropiată de electronegativitatea carbonului ($x_C = 2,5$). Intervalul:

$$x_A - x_B = x_C \pm 0,3$$

cuprinde marea majoritate a perechilor de elemente care formează schelete anorganice ciclice sau polimere stabile.

Bibl.: Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935); Gordy, W., *Phys. Rev.*, **69**, 604 (1946); Allred, A. L., Rochow, E. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958); **17**, 215 (1961); Haiduc I., *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 1395(1960); Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, 3-rd Edition, Ithaca, New York, 1960; Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1960.

ELECTROOSMOZĂ, deplasarea lichidului în raport cu un solid sub acțiunea cîmpului electric (lichidul aflîndu-se obișnuit într-un tub capilar sau un sistem de capilare). Fie o suprafață solidă încărcată electric în contact cu cea de a doua armătură (difuză) a stratului dublu situată în interiorul lichidului (fig. 1). Dacă într-o direcție paralelă

Fig. 1.

unde Δ_{AB} reprezintă diferența dintre energia de disociere (experimentală) a legăturii heteronucleare și media energiilor de disociere ale legăturilor homonucleare:

$$\Delta_{AB} = D_{AB} - 0{,}5(D_{A-A} + D_{B-B})$$

Luînd arbitrar valoarea e. pentru litiu $x_{Li} = 1$ se calculează valorile acestei mărimi pentru toate celelalte elemente. Mulliken (1934) a propus calcularea e. prin relația:

$$x_M = \frac{I + A}{2}$$

unde I = energia de ionizare iar A = afinitatea pentru electron (ambele în electron-volți). Valorile e. după Mulliken se pot transforma în valori comensurabile cu cele din scara Pauling, prin împărțire cu coeficientul 3,15, astfel că se obțin valori comparabile prin relația:

$$x = \frac{I + A}{6{,}3}$$

Concordanța între valorile e. în scara Pauling și scara Mulliken este bună. Metoda Mulliken are dezavantajul că afinitățile pentru electron sînt greu măsurabile. O altă modalitate de calculare a e. a fost propusă de Gordy (1946) care folosește următoarea relație:

$$x = 0{,}31\left(\frac{n+1}{r}\right) + 0{,}50$$

unde n este numărul electronilor de valență iar r — raza covalentă. În 1958 Allred și Rochow propun pentru calculul e. relația:

$$x = 0{,}36\frac{Z_{ef}}{r^2} + 0{,}74$$

unde Z_{ef} este sarcina nucleară efectivă (care se poate calcula folosind regulile empirice ale lui Slater) iar r — raza covalentă (exprimată în cm). Întrucît valorile razelor covalente sînt variabile în combinații diferite, rezultă valori ușor diferite și pentru e. În tabel sînt redate valorile e. obținute prin cele trei metode. Toate metodele de determinare a e. sînt empirice și nu au o bază teoretică bine definită, dar valorile obținute permit compararea elementelor chimice între ele și servesc la calcularea (aproximativă) a unor mărimi utile. Astfel polaritatea legăturii, exprimată ca procent de caracter ionic (i) după relația:

$$i = 1 - e^{-0{,}5(x_A - x_B)^2}$$

unde x_A și x_B sînt valorile e. pentru atomii A și B sînt:

$x_A - x_B$	i(%)	$x_A - x_B$	i(%)	$x_A - x_B$	i(%)
0,2	1	1,4	39		
0,4	4	1,6	47	2,4	76
0,6	9	1,8	55	2,6	82
0,8	15	2,0	63	2,8	86
1,0	22	2,2	70	3,0	89
1,2	30			3,2	92

Folosind aceste valori se deduce de exemplu că gradul de caracter ionic (în procente) pentru cîteva legături heteronucleare are următoarele valori:

	i(%)		i(%)		i(%)
Si—O	50	Si—N	26	Na—Cl	70
B—O	44	B—N	18	Cs—F	92
P—O	39	P—N	18		
C—O	22	C—N	6		
N—O	6				

În același mod se calculează că legătura NaCl are (numai) 70% caracter ionic iar legătura CsF 92% caracter ionic, ceea ce sugerează că aceste legături au o componentă covalentă ce nu poate fi ignorată. Mărimea e. poate servi la calculul energiei legăturii heteronucleare, cînd se cunosc energiile legăturilor homonucleare:

$$E_{AB} = 0{,}5(E_{AA} + E_{BB}) + 23{,}06\,(x_A - x_B)^2$$

sau al lungimilor de legătură, cunoscînd razele covalente; după relația Schomaker-Stevenson:

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0{,}09|x_A - x_B|$$

Deși valorile acestor proprietăți, calculate cu ajutorul e., sînt aproximative, ele sînt utile mai ales în scop comparativ. S-au făcut numeroase încercări de a folosi e. pentru interpretarea diferitelor proprietăți ale elementelor. Astfel s-a sugerat (I. Haiduc) că sînt stabile structurile ciclice și catenele polimerilor anorganici al căror schelet este format din două elemente diferite, pentru care media electronegativităților este apropiată de electronegativitatea carbonului ($x_C = 2{,}5$). Intervalul:

$$x_A - x_B = x_C \pm 0{,}3$$

cuprinde marea majoritate a perechilor de elemente care formează schelete anorganice ciclice sau polimere stabile.

Bibl.: Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934); 3, 573 (1935); Gordy, W., *Phys. Rev.*, **69**, 604 (1946); Allred, A. L., Rochow, E. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958); **17**, 215 (1961); Haiduc I., *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 1395(1960); Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, 3-rd Edition, Ithaca, New York, 1960; Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1960.

ELECTROOSMOZĂ, deplasarea lichidului în raport cu un solid sub acțiunea cîmpului electric (lichidul aflîndu-se obișnuit într-un tub capilar sau un sistem de capilare). Fie o suprafață solidă încărcată electric în contact cu cea de a doua armătură (difuză) a stratului dublu situată în interiorul lichidului (fig. 1). Dacă într-o direcție paralelă

Fig. 1.

cu suprafaţa solidă acţionează cîmpul electric $\mathscr{E}$ se produce translaţia lichidului paralel cu suprafaţa. Aceasta este esenţa fenomenului de e. Pentru elementul de volum (haşurat pe figură) de arie unitară şi grosime dx acţionează forţa $\mathscr{E}\rho dx$, unde ρ este densitatea volumică a sarcinii electrice. Această forţă este echilibrată de rezistenţa viscoasă notă a mediului (lichid):

$$\mathscr{E}\,\rho dx = \left(\mu\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx} - \left(\mu\frac{dv}{dx}\right)_x = \frac{d}{dx}\left(\mu\frac{dv}{dx}\right)dx \qquad (1)$$

unde v este viteza lichidului şi μ — viscozitatea acestuia. Prin introducerea ecuaţiei lui Poisson — sub forma simplificată:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = -\frac{4\pi}{D}\rho \qquad (2)$$

unde ψ este potenţialul electric şi D — constanta dielectrică a mediului, ecuaţia (1) devine:

$$\frac{d}{dx}\left(\mu\frac{dv}{dx}\right) = -\frac{\mathscr{E}}{4\pi dx}\frac{d}{dx}\left(D\frac{d\psi}{dx}\right) \qquad (3)$$

Ţinînd cont de faptul că pentru $x = \infty$, $\psi = 0$ şi $d\psi/dx = 0$, $dv/dx = 0$, iar în planul de alunecare $v = 0$ şi $\psi = \zeta$, unde ζ este potenţialul electrocinetic (zeta), prin dubla integrare a ecuaţiei (3) se obţine pentru viteza (liniară) de curgere a lichidului prin e.:

$$v_{EO} = \frac{\zeta\,\mathscr{E}\,D}{4\pi\mu} \qquad (4)$$

în presupunerea că μ şi D sînt constante. Volumul de lichid scurs printr-o capilară în unitatea de timp — debitul electroosmotic — va fi $V = A\,v_{EO}$, unde A este secţiunea capilarei; luînd în considerare legea lui Ohm, $\mathscr{E} = I/A\lambda$, rezultă:

$$V = \frac{\zeta\,DI}{4\pi\mu\lambda} \qquad (5)$$

unde I este intensitatea curentului şi λ — conductivitatea soluţiei de electrolit din interiorul capilarei. Deoarece fenomenul de e. este corelat cu existenţa sarcinilor electrice la interfaţă, într-o aproximaţie superioară ecuaţia (5) devine — în cazul capilarei cilindrice de rază r:

$$V = \frac{\zeta\,D\,I}{4\pi\mu\left(\lambda + \dfrac{2\lambda_s}{r}\right)} \qquad (6)$$

unde λ_s este conductivitatea superficială (exprimată în ohm^{-1}): se observă că pentru capilare suficient de largi termenul $2\lambda_s/r$ este neglijabil. Este de notat că ecuaţiile (5)—(6) sînt valabile atît pentru mişcarea lichidului în capilare unice cît şi în corpuri (diafragme) poroase. Reluînd fig. 1 se va presupune acum că se îndepărtează cîmpul exterior, respectiv diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi situaţi la extremităţile capilarei şi, cu ajutorul unei presiuni exterioare P, se forţează lichidul să curgă prin capilară. Se constată că între cei doi electrozi apare o diferenţă de potenţial E denumită potenţial de curgere. Fenomenul, determinat de asemenea de existenţa stratului dublu electric la interfeţe, este unul reciproc e. şi este descris de ecuaţia:

$$E = \frac{\zeta\,D\,P}{4\pi\mu\left(\lambda + \dfrac{2\lambda_s}{r}\right)} \qquad (7)$$

Din ecuaţiile (6) şi (7) rezultă relaţia lui Saxen:

$$\frac{E}{P} = \frac{V}{I} \qquad (8)$$

care poate fi fundamentată şi cu ajutorul relaţiilor de reciprocitate ale lui Onsager din termodinamica proceselor ireversibile. Este de notat că la utilizarea ecuaţiilor (6)—(8) — de exemplu pentru calculul potenţialului ζ — este necesar să se folosească unităţi adecvate. E. intervine în diverse tehnologii. Astfel, prin e. se separă apa din unele sisteme cu microfisuri capilare cum sînt turba, argila, caolinul şi alte materiale. Uneori se utilizează în acest scop filtre-presă speciale denumite electroosmotice, deoarece posedă doi electrozi (legaţi la o sursă de curent continuu). Apa este eliminată din materialul poros atît datorită presiunii — — ca într-un filtru obişnuit — cît şi prin acţiunea cîmpului electric (e.) ceea ce măreşte randamentul operaţiei. În mod similar pot fi deshidratate construcţiile hidrotehnice (diguri, baraje aluvionare). Anterior proceselor de escavare, apa din solurile umede poate fi îndepărtată de asemenea prin e. În alte situaţii, materialele poroase pot fi impregnate cu soluţiile unor substanţe care le măresc valoarea, de exemplu lemnul cu substanţe care limitează procesele de putrefacţie; în mod asemănător, soluţia de tananţi este „presată" electroosmotic în porii pielor supuse tăbăcirii. În ceea ce priveşte potenţialul de curgere, el prezintă interes, de exemplu, în industria petrolieră. În genere, hidrocarburile au o conductivitate (electrică) cu multe ordine de mărime mai mică decît soluţiile apoase; datorită acestui fapt, potenţialele de curgere generate de pomparea acestor lichide la presiuni ridicate sînt foarte mari (vezi ecuaţia (7)). Pericolul apariţiei scînteilor la asemenea voltaje şi inflamabilitatea substanţelor în cauză constituie probleme dificile. În aceste situaţii se poate recurge la aditivi solubili în faza organică, de exemplu picratul de tetraizoamil amoniu sau salicilatul de diizopropil calciu. În cazul petrolului brut dificultăţile sînt mult reduse în comparaţie cu produsele rafinate, deoarece petrolul brut conţine produse de oxidare — cum sînt asfaltenele şi altele — care conferă o conductivitate naturală acestui material.

Bibl.: Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London 1980; Hunter, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, 1981; Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (2-nd ed.) M. Dekker, New York and Basel, 1986.

ELECTROOXIDARE v. **OXIDARE ANODICĂ**

ELECTROPLACĂ, sediul generării descărcărilor de înaltă tensiune în peştii electrici din familiile *Torpinide* (torpila electrică, raia, narcina) şi *Gymnotide* (*Electroforus electricus* sau ţiparul ş.a.). În fig. 1 este redată schema secţiunii unui fragment dintr-o e. Una din feţe este dens populată cu terminali de nervi. La un impuls al creierului, terminalii secretă acetilcolină, care difuzează spre suprafaţa celulei e.,

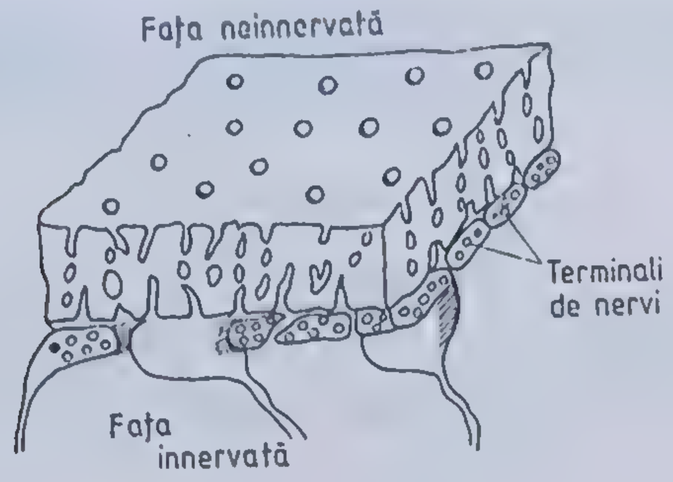


Fig. 1. Schema unei electroplăci.

determinînd depolarizarea membranei celulare. În stare de repaus (de neexcitare) diferența de potențial dintre fețele opuse ale celulei se anulează ($\Delta V = 0$), pe cînd în stare excitată fețele inervate au fost depolarizate, iar însumarea potențialelor de pe fețele neinervate conduce la o valoare rezultantă considerabilă. De exemplu, cei 600 V măsurați la organul electric al unui țipar mare rezultă prin însumarea unor diferențe de potențial de 80—90 mV de-a lungul a mii de e. Este de reținut faptul că diferența de 100 mV înregistrată de-a curmezișul unei membrane celulare avînd grosimea de 10 nm corespunde unui gradient de 10^7 V/m, cu mult superior celui observat în experiențele comune de electrochimie. Aceste gradiente sînt la baza unor cîmpuri electrostatice imense, care declanșează reorientări de dipoli, exaltarea disocierii ionice ș.a. (v. și *Bioelectrochimie*).

ELECTRORAFINARE v. **RAFINARE ELECTROLITICĂ**

ELECTROREDUCERE v. **REDUCERE CATODICĂ**

ELECTROSINTEZĂ, ramură a tehnologiei electrochimice, utilizată pentru fabricarea directă sau în urma unor etape chimice, subsecvente etapei electrochimice, a unor produși anorganici sau organici. Distincția dintre e. și electroliză nu este întotdeauna ușor de trasat. Apoi, și într-un caz, și în celălalt, procesele se desfășoară în celule de electroliză, dar care în e. se mai numesc și reactoare electrochimice. Într-o primă aproximație admitem că prin electroliză descompunem o substanță oarecare (indiferent de soarta produșilor rezultați la electrozii celulei), iar prin e. preparăm (sintetizăm) un produs. Și într-un caz și în celălalt se face uz de transferul de sarcină (electroni) dinspre electrod spre reactant (reducere catodică) sau invers (oxidare anodică). Și la reducere, precum și la oxidare se cer îndeplinite condiții energetice pentru facilitarea transferului de electroni într-un sens sau altul, ceea ce se realizează prin ajustarea judicioasă a potențialului de electrod.

E. ANORGANICĂ

A înregistrat o dezvoltare inegală ; unele produse au cunoscut o dezvoltare impresionantă (cloratul), altele au stagnat (percloratul), pentru unele a dispărut interesul (H_2O_2), iar pentru altele (hipocloritul), unde sinteza chimică era utilizată în exclusivitate, e. cunoaște un considerabil reviriment industrial. Cea mai importantă e. anorganică este cea a cloratului ; și azi el se prepară exclusiv pe cale electrolitică. Producția cloratului este în permanentă creștere în lume și se datorează utilizării lui în cantități tot mai mari la albit/decolorat (industria celulozei). De exemplu, în SUA, în 1955, doar 29% din cloratul produs avea această destinație, pe cînd în 1974, ea atingea 78%. Astăzi, în SUA și Canada se produc, anual, cantități de ordinul a 10^5 tone clorat. Utilizările tradiționale ($NaClO_3$ — ierbicid total, $KClO_3$ — fabricarea chibriturilor și a explozivilor) au rămas mult în urmă. Utilizarea cloratului ca intermediar în fabricarea percloratului a înregistrat în ultimele două decenii o creștere de 4,5 ori în SUA. Producția mondială a cloratului, la începutul deceniului al 9-lea, se situa la $1{,}1 \cdot 10^6$ tone. La electroliza soluției apoase de NaCl, clorul se generează la anod, iar hidrogenul se degajă la catod :

$$(H_2O) + Na^+Cl^- \begin{cases} \text{la catod : } H_2O + e^- \rightarrow OH^- + \frac{1}{2} H_2 \\ \text{la anod : } Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^- \end{cases}$$

Clorul degajat anodic reacționează după următoarea secvență, cu formare de clorat :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+ \qquad (a)$$

$$HClO \rightleftarrows ClO^- + H^+ \qquad (b)$$

$$2HClO + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ \qquad (c)$$

Alături de această secvență, au loc și reacții nedorite, care micșorează randamentul de curent al e. Ele au loc :

— la anod :

$$6ClO^- + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 3/2O_2 + 6e^-, \qquad (d)$$

$$\varepsilon^\circ = 0{,}46 \text{ V/EHN}$$

sau

$$6HClO + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 12H^+ + 3/2O_2 + 6e^- \qquad (e)$$

$$\varepsilon^\circ = 1{,}23 \text{ V/EHN}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-,$$

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \qquad (f)$$

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-, \qquad (g)$$

$$\varepsilon^\circ = 1{,}18 \text{ V/EHN}$$

— la catod :

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^- \qquad (h)$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^- \qquad (i)$$

— în soluție :

$$ClO^- \rightarrow Cl^- + \frac{1}{2} O_2 \qquad (j)$$

$$Cl_{2,aq} \rightarrow Cl_{2,gaz}$$

În condiții industriale, se urmărește prepararea cloratului prin reacția (c). Mai recent, s-au propus următoarele reacții :

$$5HClO + 8H_2O \rightarrow 2O_3 + 2Cl^- + 3ClO_3^- + 21H^+ + 16e^- \qquad (l)$$

și

$$ClO^- + 2H_2O \rightarrow ClO_3^- + 4H^+ + 4e^- \qquad (m)$$

sau

$$2ClO^- + 2H_2O \rightarrow HClO_3 + H^+ + 2e^-. \qquad (n)$$

Reacţia (m) este foarte probabilă, dar (n) pare improbabilă la temperaturi ridicate. Stoechiometric, ultimele două reacţii sînt echivalente cu reacţia de formare anodică a cloratului (reacţia e), ca o alternativă, alături de reacţia :

$$ClO^- + 2O \rightarrow ClO_3^- \qquad (o)$$

Este evident că pentru un mol de clorat, pornind de la Cl^-, se consumă 6 F. Printre principalele perfecţionări aduse tehnologiei de preparare a cloratului, trebuie menţionată cuplarea unui reactor chimic cu celula de electroliză. Hipocloritul format în această din urmă reacţionează, în principal, în reactorul chimic ; după atingerea unei concentraţii limită, mici, de hipoclorit, electrolitul se reciclează. Factorii esenţiali care se iau în considerare pentru optimizarea tehnologiei (creşterea randamentului de curent) sînt : volumul şi temperatura electrolitului, densitatea de curent, viteza de curgere, distanţa interpolară, *p*H-ul şi materialul anodic. Randamentul de curent r_F depinde direct de densitatea volumică de curent (raportul dintre intensitatea de curent şi volumul reactorului electrochimic), de densitatea de curent anodică şi de viteza volumică de curgere a electrolitului. Mărind volumul reactorului electrochimic şi temperatura, randamentul va creşte ; astfel, se observă o creştere a r_F de la 85 la 97%, cînd temperatura creşte de la 15—80°C (se observă o nivelare între 60 şi 80°C). Trebuie menţionat, însă, că o creştere a volumului reactorului cauzează o creştere a costului de investiţie a instalaţiei. Efect pozitiv manifestă şi densitatea de curent, deoarece creşte numărul de moli convertiţi din hipoclorit în clorat, în unitatea de timp. Dar o creştere a densităţii de curent generează o creştere substanţială a consumului de energie, din cauza măririi căderii ohmice din soluţia de electrolit. Efectele în sens contrar sugerează existenţa unui optim al densităţii de curent. Viteza de curgere, avînd valori cuprinse între 0,2 şi 1 m/s, acţionează defavorabil asupra r_F, dar măreşte transportul de masă şi viteza de curgere volumetrică. În condiţii industriale, cel dintîi efect este mai important. Micşorînd distanţa interpolară la viteză de curgere volumetrică neschimbată, se măreşte viteza liniară, cu efect negativ asupra randamentului de curent (se favorizează reacţia (d)). Dar, micşorînd distanţa interpolară se reduce căderea ohmică în electrolit şi deci consumul de energie. Se menţin bune randamente de curent, chiar la distanţe interpolare mici, dacă se acţionează concomitent şi asupra volumului reactorului şi asupra temperaturii. În reactoarele cu anozi de grafit micşorarea distanţei interpolare sub o anumită valoare nu este posibilă, dar, azi, cu anozii metalici, sînt posibile distanţe de 3—5 mm (s-au menţionat chiar distanţe de numai 0,8—1,6 mm ; J. C. Harke ş.a., 1973). Micşorarea distanţei interpolare este limitată de existenţa bulelor de gaz (componentă ohmică apreciabilă), de pericolul scurtcircuitului electric, în special în prezenţa unor contaminanţi solizi ai electrolitului şi de creşterea diferenţei de presiune. *p*H-ul influenţează viteza reacţiei chimice de formare a cloratului, pentru care este necesară prezenţa simultană a HClO şi ClO^- (raportul concentraţiilor acestor două specii depinde de *p*H). Se poate stabili o relaţie între *p*H-ul optim şi constanta de disociere K a acidului hipocloros :

$$pH_{opt} = -\lg 2K, \qquad (1)$$

aşa cum există o relaţie între *p*H şi temperatură :

$$pH_{opt} = C - 0{,}0075\ T\ (°C). \qquad (2)$$

Pentru valoarea $C = 6{,}3$, valori optime de *p*H sînt 6,0 şi 5,7, pentru 40 şi respectiv 80°C. Mai recent (1976) s-au găsit valorile de 6,7 (40°C) şi 6,4 (80°C). Celulele industriale se operează în domeniul de *p*H cuprins între 6 şi 6,5 ; *p*H-ul se controlează şi se înregistrează. Efectul exercitat de materialul anodic reiese foarte bine din datele tabelului 1. Randamentul de curent a fost urmărit şi pentru seria de anozi : PbO_2, MnO_2, Pt şi RuO_2 şi s-a găsit că valorile maxime se obţin pe electrozi de Ti acoperiţi cu Pt şi RuO_2. Reactoarele industriale au diverse soluţii constructive, dar aproape la toate se regăsesc următoarele caracteristici : utilizarea anozilor cu dimensiuni stabile, pe bază de Ti

Tabelul 1

Date de operare a unor reactoare electrochimice la prepararea cloratului

Parametrul	Anod	
	Grafit	Ti acoperit (Pt, RuO_2)
Tensiune la borne, V	2,9...3,8	2,9...3,3
Densitate de curent, A/m²	300...600	1500...4000
Intensitate de curent, kA	6...30	6...100
Randament de curent	0,82...0,87	0,92...0,95
Temperatură, °C	40...45	60...80
*p*H	6...7	6...6,5
Concentraţii, g/l		
NaCl	310...100	310...50
$NaClO_3$	0...500	0...650
$Na_2Cr_2O_7$*	1...6	1...6
Consum de curent, kAh/t $NaClO_3$	1740...1840	1590...1640
Consum de energie, kWh/t $NaClO_3$	5000...7000	4600...5400
Uzura anodului, kg/t $NaClO_3$	7...18	$1...5 \cdot 10^{-4}$
Densitate de curent volumică, A/l	2...6	20...50

* Prin reducere, la catod se formează o peliculă de $Cr(OH)_3$, cu acţiune de membrană, care împiedică reducerea hipocloritului (în principal) şi a cloratului (în mai mică măsură).

acoperit cu metale nobile, aliaje sau oxizi ale acestora; distanțe interpolare mici și constante, viteza mare de curgere a electrolitului prin reactor; integrarea, în fluxul electrolitului, a unui reactor chimic separat. În fig. 1 este schițată

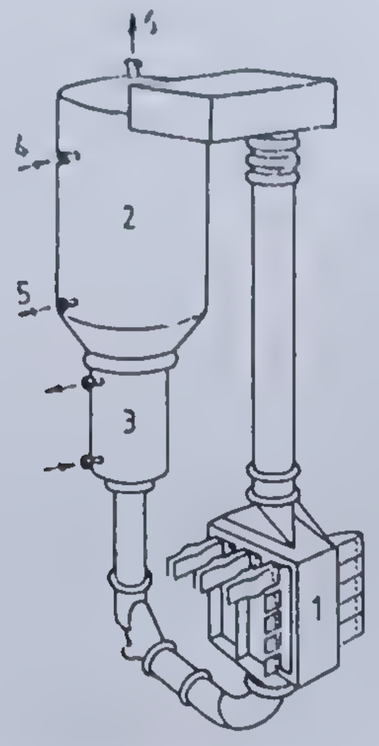


Fig. 1. Celulă industrială de preparare a $NaClO_3$, avînd convecția electrolitului indusă de bulele de gaz. 1: celulă; 2: reactorul chimic; 3: refrigerent; 4: alimentare; 5: evacuare electrolit; 6: evacuare hidrogen.

celula industrială de preparare electrolitică a $NaClO_3$, în care convecția electrolitului este indusă de bulele de gaz. Un alt produs de e. este hipocloritul alcalin, utilizat, în soluție apoasă — diluată sau concentrată — încă din secolul al 18-lea ca agent de albire/decolorare în industria textilă și industria celulozei. Acțiunea de albire/decolorare constă în clorinare, oxidare și clorhidrinare și depinde de *p*H. În celulele necompartimentate au loc reacții nedorite (atît la catod, cît și la anod) care micșorează randamentul de curent al e. Deoarece extinderea reacțiilor care cauzează micșorarea randamentului depinde de concentrația de volum a hipocloritului, aceasta se limitează la cote mici (maximum 10 g Cl_2/l, în medie), care satisfac necesități de dezinfecție și de albire/decolorare obișnuite. Celulele sînt alimentate cu soluție apoasă de NaCl, avînd concentrația de 2—3%. Situația este diferită în cazul cînd celula se alimentează cu apă de mare; atunci concentrația finală de hipoclorit se menține mică (0,4—2 g Cl_2), pierderile (prin reacții nedorite la catod și anod) sînt minore și consumul de energie este comparabil cu cel înregistrat în sinteza chimică (barbotare de Cl_2 în soluție de hidroxid alcalin): 3—3,7 kWh/kg de Cl_2. Stabilitatea soluțiilor de hipoclorit este redusă și descompunerea catalitică (omogenă sau heterogenă) este pronunțată — mai ales la soluții obținute din apa de mare. De aceea, conservarea îndelungată sau transportul pe distanțe mari se cer evitate. Din aceleași motive, soluțiile concentrate se prepară numai cînd sînt necesare. Stabilitatea acidului hipocloros și a hipocloritului sînt reduse și se consumă într-o serie de reacții nedorite, cum ar fi: descompunerea catalizată de Co, Ni și Cu; formarea cloratului; reducerea catodică (minimizare-evitare, prin utilizarea unei diafragme care separă anodul de catod). Randamentul de curent depinde de concentrația clorului obținut în soluția de electrolit (fig. 2). De aceea, în reactor se realizează întotdeauna concentrații mici de Cl_2 (de exemplu, pornind de la apa de mare $c_{Cl_2} \sim 2$ g/l, iar în soluție de NaCl pură 8—10 g/l). Mari cantități de hipoclorit se utilizează astăzi pentru dezinfectarea apei potabile (înlocuirea clorului), a apelor de canal, deodorarea aerului impurificat, dezinfectarea apei de mare care se injectează în zăcămintele petrolifere pentru extragere secundară, albire și decolorare etc. (De exemplu cea

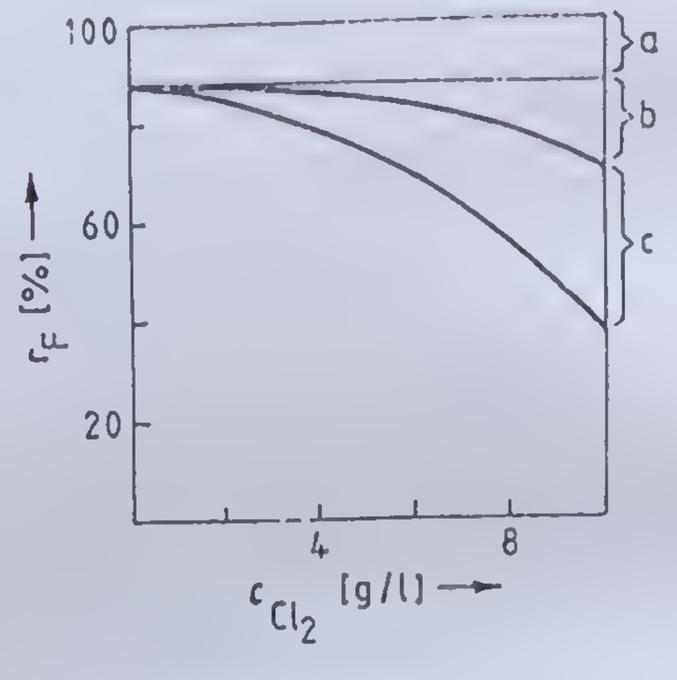


Fig. 2. Randamentul celulei care prepară hipoclorit, de concentrația clorului disponibil. a: pierdere prin descompunerea apei ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$); b: pierdere prin oxidarea anodică a hipocloritului ($6ClO^- + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 3/2O_2 + 6e^-$); c: pierdere prin reducerea catodică a hipocloritului ($ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$).

mai mare instalație de hipoclorit destinat extracției secundare de țiței funcționează în Arabia Saudită, din 1978, și produce 5400 kg Cl_2/zi. Apa de mare dezinfectată este filtrată, iar apoi pompată pentru injectare, printr-o conductă avînd lungimea de ~ 100 km. În fig. 3 este schițat un reac-

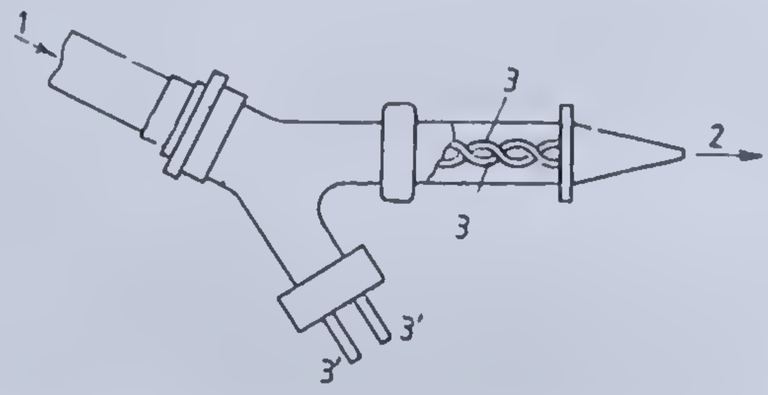


Fig. 3. Celulă pentru prepararea hipocloritului avînd destinația dezinfectării apelor de canal. 1: alimentare cu electrolit; 2: evacuarea electrolitului ce conține hipoclorit; 3,3: electrozi; 3',3': contacte.

tor destinat preparării hipocloritului pentru dezinfectarea apelor de canal, iar în tabelul 2 date caracteristice de operare a unor celule în care se prepară hipoclorit. Se manifestă tendința introducerii unor membrane schimbătoare de ioni, care să separe anodul de catod și care să elimine reducerea catodică a hipocloritului. Se prevede atingerea unor concentrații de 5—12% NaClO, cu randamente de curent de 75%. Uzual, percloratul de sodiu se prepară prin oxidarea anodică a cloratului de sodiu. Percloratul de sodiu poate fi transformat în alți perclorați. Acidul percloric se poate prepara pe cale electrolitică prin oxidarea anodică a HCl în soluție apoasă diluată, la temperaturi joase și densități de curent mari (a), a HCl dizolvat în soluție apoasă diluată de H_2SO_4 (b) sau a clorului dizolvat în acid percloric (c). Interesul mare pentru acid percloric, dar mai ales pentru perclorați (în special NH_4ClO_4) a apărut după cel de-al 2-lea război mondial, în legătură cu dezvoltarea tehnicii rachetelor și a explozivilor (prin explozie NH_4ClO_4 se descompune exclusiv în produși gazoși). Potențialul normal standard de oxidare a cloratului la perclorat, conform reacției globale:

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \qquad (a)$$

Tabelul 2

Date de operare a unui reactor (Diamond Shamrock) la prepararea hipocloritului

Parametri şi date	Alimentare cu	
	Saramură	Apă de mare
Densitate de curent, A/m²	1500	1500
Randament de curent, %	40 (o etapă) 65 (mai multe etape)	90
Temperatură, °C	25	5—25
Concentraţie	30	30
NaCl (g/l) la intrare	8...10	1,1
Cl_2 (g/l) la ieşire	5,1...5,3	3,3...3,9
Consum de energie, kWh/kg Cl_2	Titan acoperit	
Anod	Titan	Aliaj de Ni
Catod		

este 1,19 V/EHN şi este foarte apropiat de potenţialul normal standard de oxidare a apei:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-, \quad e^\circ = 1{,}23 \text{ V/EHN} \qquad (b)$$

S-au propus două mecanisme principale:

I
$$H_2O \rightarrow O + 2H^+ + 2e^- \qquad (c)$$
$$ClO_3^- + O \rightarrow ClO_4^- \qquad (d)$$

şi II
$$ClO_3^- \rightarrow ClO_3 + e^- \qquad (e)$$

urmată de:

$$2ClO_3 \rightarrow O_2Cl-O-O-ClO_2 \xrightarrow{H_2O} ClO_4^- + ClO_3^- + 2H^+ \qquad (f)$$

$$\text{sau } ClO_3 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + e^- \qquad (g)$$

În practica industrială randamentul de curent se situează între 85% şi 97%. Reactoarele pentru e. peroraţilor nu pun probleme deosebite de proiectare. Ca anozi se utilizează platină (scumpă!) sau PbO_2 depus pe grafit. Catozii pot fi din oţel carbon, bronz, oţel Cr—Ni sau Ni. Cînd anodul este din platină, în electrolit se adaugă bicromat, pentru a realiza pe catod pelicula de $Cr(OH)_3$, avînd rol de membrană ce minimizează reducerea catodică a percloratului. În tabelul 3

Tabelul 3

Date de operare a unui reactor la prepararea percloratului

Parametri	Date numerice
Intensitate de curent, A	500...12000
Densitate de curent, A/m²	1500...5000
Diferenţă de potenţial la borne, V	5...6,5
Randament de curent, %	
— anod de Pt	90...97
— anod de PbO_2	85
Temperatura electrolitului, °C	35...50
*p*H-ul electrolitului	6...10
Concentraţii (g/l)	
$Na_2Cr_2O_7$	0...5
la intrare	
— $NaClO_3$	400...700
— $NaClO_4$	0...100
la ieşire	
— $NaClO_3$	3...5
— $NaClO_4$	800...1100

figurează date caracteristice pentru un reactor în care se prepară perclorat. Şi acidul percloric se poate prepara electrolitic prin oxidarea Cl_2 în soluţie de $HClO_4$, pe anozi de Pt; catozii sînt din Ag. În tabelul 4 figurează date caracteristice

Tabelul 4

Date de operare a unui reactor la prepararea acidului percloric (oxidarea Cl_2)

Parametri	Date numerice
Intensitate de curent, A	5000
Densitate de curent, A/m²	2000...2500
Diferenţă de potenţial la borne, V	4,4
Randament de curent, %	60
Temperatura electrolitului, °C	−5...(+3)
c_{Cl_2}, la intrare, g/l	3

pentru reactorul de acid percloric. Bromaţii se prepară la scară mult mai redusă decît cloraţii. Reactoarele moderne se proiectează şi se operează asemănător cu cele de la cloraţi; în electrolit semnalăm prezenţa bicromatului. Catodul este din oţel inoxidabil sau cupru, iar anodul din grafit, cupru sau titan placat cu Pt. Oxidarea anodică a iodurilor şi a iodului poate conduce la hipoioduri, iodaţi şi periodaţi. Prepararea industrială a iodaţilor este strîns legată de a periodaţilor, dar importanţa lor în e. anorganică e mult mai redusă decît a cloraţilor şi a peroraţilor (în SUA, producţia anului 1968 se cifra la 25 tone, pentru ambele genuri de compuşi — iodaţi şi periodaţi). În tabelul 5 figurează

Tabelul 5

Date de operare a unui reactor la prepararea KIO_3

Parametri şi materiale	Date numerice
Tensiunea la bornele celulei, V	2,2...2,25
Densitate de curent anodică, A/m²	225
Temperatură, °C	50
Randament de curent, %	94...96
Consum de energie specific, kWh/kg	1,8
Materialul	
— anodic	grafit
— catodic	nichel
— celulei	oţel carbon

date de operare a unui reactor industrial de fabricare a KIO_3. Acidul periodic/periodaţii se pot obţine pe diverse căi, cu randamente mai bune sau mai modeste. De exemplu, iodul dizolvat în apă de brom se poate oxida la acid periodic cu un randament de curent de 70—75%, pe anod de PbO_2. Peroxidisulfatul se obţine prin oxidarea anodică a H_2SO_4 sau a sulfaţilor. Înainte, mari cantităţi de peroxidisulfat se preparau pentru a obţine H_2O_2. Următoarele două reacţii globale stau la baza formării peroxidisulfaţilor:

$$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-, \quad \varepsilon^\circ = 2{,}123 \text{ V/EHN}$$

şi

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-, \quad \varepsilon^\circ = 2{,}010 \text{ V/EHN.}$$

Cel mai bun material anodic este platina, iar plumbul şi grafitul constiuie materiale catodice preferate. Concentraţii mari şi temperaturi de 15°—25°C sînt favorabile pentru celulele industriale. Formarea oxigenului şi a acidului lui Caro (H_2SO_5) constituie reacţii cu efect negativ asupra randamentului de curent. Peroxidisulfaţii de amoniu, sodiu şi potasiu sînt cei mai importanţi din punct de vedere economic; cei dintîi se prepară în celule compartimentale (echipate cu diafragme), cu randamente de curent de 70—75% şi o tensiune la bornele celulei de 3,9—4,3 V. Tabelul 6 conţine date despre evoluţia performanţelor unor celule industriale de preparare a peroxidisulfaţilor. La noi în ţară peroxidisulfaţi se prepară electrolitic la Săvineşti. Apa oxigenată (peroxidul de hidrogen) se poate prepara pe următoarele 3 căi electrolitice: oxidarea anodică a SO_4^{2-}/H_2SO_4 la peroxidisulfat, urmată de hidroliza acestuia (1); reducerea catodică directă a oxigenului (2); reducerea mediată a O_2, folosind un cuplu redox organic (3). Cea dintîi variantă este mai puţin avantajoasă decît alternativa chimică, aplicată industrial începînd cu anul 1953 (autooxidarea chimică a alchilantrachinonei). Reducerea catodică a oxigenului, care are loc conform secvenţei:

Tabelul 6

Evoluţia celulelor industriale de preparare a peroxidisulfaţilor

Tipul de celulă	Intensitate de curent A	Tensiune la borne V	Randament de curent %	Consum de energie specific kWh/kg
Weissenstein (1905)	300	6,0	⩽60	⩾2,76
Weissenstein (1930)	1000	5,7	70	2,25
Degussa (1951)	7...8000	4,3	74	1,61
URSS (1957)	1000	4,3	72	1,65
Eilenburg (1963)	12 000	3,8	70	1.50
Eilenburg (1972)	14 000	3,7	78	1,31

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$$

şi

$$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-,$$

se operează în reactoare compartimentate (diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni), pe catozi gaz difuzivi (v. *Electrod*) confecţionaţi din cărbune activ şi teflon. Electrolitul este KOH şi randamentul de curent este de cel puţin 90% la alimentare cu oxigen sau cel mult 82% la alimentare cu aer. Reducerea mediată foloseşte efectul electrocatalitic (v. *Electrocataliză*) al sării de sodiu şi a acidului 2,7-antrachinon disulfonic (Q), care se regenerează catodic în celulă (reactor). Reacţiile sînt următoarele:

$$Q + H_2O + 2e^- \rightarrow HQ^- + OH^- \quad \text{(regenerare catodică)}$$

şi

$$HQ^- + O_2 \rightarrow Q + HO_2^- \quad \text{(reducerea } O_2\text{)}$$

Soluţia care părăseşte celula reacţionează cu $Ca(OH)_2$ şi precipită peroxidul de calciu; acesta din urmă, tratat cu CO_2, dă naştere la H_2O_2. Celula este compartimentată (membrană schimbătoare de cationi), echipată cu catozi de grafit sau carbon vitros şi funcţionează cu un randament de cel puţin 95%. Competitivitatea economică dintre cele două variante electrochimice (reducerea catodică directă şi cea mediată) şi cea chimică (procesul cu alchilantrachinona) rămîne deschisă; interesul pentru cele două variante electrochimice poate fi reciştigat prin randamente de curent superioare, la densităţi de curent mari şi la consumuri de energie comparabile sau mai mici cu ale sintezei chimice. Producţia de perborat de Na pe cale electrolitică a cunoscut aceeaşi evoluţie ca a apei oxigenate. Cererea de perborat a cunoscut o permanentă creştere (în 1974 producţia mondială anuală era de vreo 500 000 tone), iar în ultimii ani electrosinteza a fost înlocuită treptat cu o variantă chimică. Reacţia globală în electrosinteză este:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + Na_2CO_3 + 10H_2O \xrightarrow{8\mathcal{F}}$$

$$\xrightarrow{8\mathcal{F}} 4NaBO_2(OH)_2 \cdot 3H_2O + CO_2 + 4H_2$$

CO_2 este fixat de Na_2CO_3 şi pentru a se evita formarea (şi precipitarea) $NaHCO_3$, electrolitului i se adaugă NaOH. Randamentul de curent este de ~ 60%, densitatea de curent anodic de 5 kA/m², iar consumul de energie specific de 3,8 kWh/kg. Procesul era discontinuu. La prepararea permanganatului de potasiu calea electrochimică este cea mai importantă. Producţia mondială după cel de-al doilea război mondial se cifra la ~30 000 tone/an. Producţia altor permanganaţi este nesemnificativă. Reacţia de la anod constă în oxidarea:

$$MnO_4^{2-} - e^- \rightarrow MnO_4^-,$$

iar la catod se descarcă ionii H_3O^+. Randamentul de curent este micşorat de reacţiile nedorite de reducere catodică:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

şi degajarea oxigenului la anod:

$$2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2,$$

atunci cînd concentraţia manganatului din electrolit a coborît sub o valoare critică. Randamentul chimic este afectat de reacţia de reducere a permanganatului cu ioni OH^-:

$$2MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + H_2O + \frac{1}{2} O_2,$$

cînd concentraţia hidroxidului generat catodic a atins valori mari. Celulele sînt echipate cu electrozi mono- sau bipolari. În celula Carus (electrozi bipolari) densitatea de curent

date de operare a unui reactor industrial de fabricare a KIO_3. Acidul periodic/periodaţii se pot obţine pe diverse căi, cu randamente mai bune sau mai modeste. De exemplu, iodul dizolvat în apă de brom se poate oxida la acid periodic cu un randament de curent de 70—75%, pe anod de PbO_2. Peroxidisulfatul se obţine prin oxidarea anodică a H_2SO_4 sau a sulfaţilor. Înainte, mari cantităţi de peroxidisulfat se preparau pentru a obţine H_2O_2. Următoarele două reacţii globale stau la baza formării peroxidisulfaţilor:

$$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-, \quad \varepsilon^\circ = 2{,}123 \text{ V/EHN}$$

şi $$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-, \quad \varepsilon^\circ = 2{,}010 \text{ V/EHN.}$$

Cel mai bun material anodic este platina, iar plumbul şi grafitul constituie materiale catodice preferate. Concentraţii mari şi temperaturi de 15°—25°C sînt favorabile pentru celulele industriale. Formarea oxigenului şi a acidului lui Caro (H_2SO_5) constituie reacţii cu efect negativ asupra randamentului de curent. Peroxidisulfaţii de amoniu, sodiu şi potasiu sînt cei mai importanţi din punct de vedere economic; cei dintîi se prepară în celule compartimentate (echipate cu diafragme), cu randamente de curent de 70—75% şi o tensiune la bornele celulei de 3,9—4,3 V. Tabelul 6 conţine date despre evoluţia performanţelor unor celule industriale de preparare a peroxidisulfaţilor. La noi în ţară peroxidisulfaţi se prepară electrolitic la Săvineşti. Apa oxigenată (peroxidul de hidrogen) se poate prepara pe următoarele 3 căi electrolitice: oxidarea anodică a SO_4^{2-}/H_2SO_4 la peroxidisulfat, urmată de hidroliza acestuia (1); reducerea catodică directă a oxigenului (2); reducerea mediată a O_2, folosind un cuplu redox organic (3). Cea dintîi variantă este mai puţin avantajoasă decît alternativa chimică, aplicată industrial începînd cu anul 1953 (autooxidarea chimică a alchilantrachinonei). Reducerea catodică a oxigenului, care are loc conform secvenţei:

Tabelul 6

Evoluţia celulelor industriale de preparare a peroxidisulfaţilor

Tipul de celulă	Intensitate de curent A	Tensiune la borne V	Randament de curent %	Consum de energie specific kWh/kg
Weissenstein (1905)	300	6,0	⩽60	⩾2,76
Weissenstein (1930)	1000	5,7	70	2,25
Degussa (1951)	7...8000	4,3	74	1,61
URSS (1957)	1000	4,3	72	1,65
Eilenburg (1963)	12 000	3,8	70	1.50
Eilenburg (1972)	14 000	3,7	78	1,31

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$$

şi

$$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-,$$

se operează în reactoare compartimentate (diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni), pe catozi gaz difuzivi (v. *Electrod*) confecţionaţi din cărbune activ şi teflon. Electrolitul este KOH şi randamentul de curent este de cel puţin 90% la alimentare cu oxigen sau cel mult 82% la alimentare cu aer. Reducerea mediată foloseşte efectul electrocatalitic (v. *Electrocataliză*) al sării de sodiu şi a acidului 2,7-antrachinon disulfonic (Q), care se regenerează catodic în celulă (reactor). Reacţiile sînt următoarele:

$$Q + H_2O + 2e^- \rightarrow HQ^- + OH^- \quad \text{(regenerare catodică)}$$

şi

$$HQ^- + O_2 \rightarrow Q + HO_2^- \quad \text{(reducerea } O_2\text{)}$$

Soluţia care părăseşte celula reacţionează cu $Ca(OH)_2$ şi precipită peroxidul de calciu; acesta din urmă, tratat cu CO_2, dă naştere la H_2O_2. Celula este compartimentată (membrană schimbătoare de cationi), echipată cu catozi de grafit sau carbon vitros şi funcţionează cu un randament de cel puţin 95%. Competitivitatea economică dintre cele două variante electrochimice (reducerea catodică directă şi cea mediată) şi cea chimică (procesul cu alchilantrachinona) rămîne deschisă; interesul pentru cele două variante electrochimice poate fi reciştigat prin randamente de curent superioare, la densităţi de curent mari şi la consumuri de energie comparabile sau mai mici cu ale sintezei chimice. Producţia de perborat de Na pe cale electrolitică a cunoscut aceeaşi evoluţie ca a apei oxigenate. Cererea de perborat a cunoscut o permanentă creştere (în 1974 producţia mondială anuală era de vreo 500 000 tone), iar în ultimii ani electrosinteza a fost înlocuită treptat cu o variantă chimică. Reacţia globală în electrosinteză este:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + Na_2CO_3 + 10H_2O \xrightarrow{5\mathcal{F}}$$

$$\xrightarrow{8\mathcal{F}} 4NaBO_2(OH)_2 \cdot 3H_2O + CO_2 + 4H_2$$

CO_2 este fixat de Na_2CO_3 şi pentru a se evita formarea (şi precipitarea) $NaHCO_3$, electrolitului i se adaugă NaOH. Randamentul de curent este de ~ 60%, densitatea de curent anodic de 5 kA/m², iar consumul de energie specific de 3,8 kWh/kg. Procesul era discontinuu. La prepararea permanganatului de potasiu calea electrochimică este cea mai importantă. Producţia mondială după cel de-al doilea război mondial se cifra la ~30 000 tone/an. Producţia altor permanganaţi este nesemnificativă. Reacţia de la anod constă în oxidarea:

$$MnO_4^{2-} - e^- \rightarrow MnO_4^-,$$

iar la catod se descarcă ionii H_3O^+. Randamentul de curent este micşorat de reacţiile nedorite de reducere catodică:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

şi degajarea oxigenului la anod:

$$2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2,$$

atunci cînd concentraţia manganatului din electrolit a coborît sub o valoare critică. Randamentul chimic este afectat de reacţia de reducere a permanganatului cu ioni OH^-:

$$2MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{3-} + H_2O + \frac{1}{2} O_2,$$

cînd concentraţia hidroxidului generat catodic a atins valori mari. Celulele sînt echipate cu electrozi mono- sau bipolari. În celula Carus (electrozi bipolari) densitatea de curent

catodică (6—15 000 A/m²) este de 100 de ori mai mare decît cea catodică. Anozii sînt din Ni, aliaje Ni—Cu (Monel), oțel inoxidabil sau oțel placat cu Ni iar catozii din oțel carbon. Acidul cromic se obține la recuperarea prin oxidare anodică a Cr^{3+} (sulfat) rezultat ca subprodus într-o serie de oxidări industriale. La anodul de PbO_2 reacția se desfășoară după secvența:

$$Cr^{3+} + O \rightarrow CrO^{3+}$$

și

$$CrO^{3+} + 3H_2O \rightarrow CrO_4^{2-} + 6H^+ + e^-.$$

La temperatura camerei randamentul de curent este ~ 100% (anod de PbO_2) și densitatea de curent de ~ 300 A/m². Celulele sînt compartimentate, tensiunea la borne de 3—4 V, iar temperatura electrolitului de 5—80°C. Randamentul de curent de ~ 100% nu se atinge în cîteva din primele și ultimele compartimente anodice, din cauza descompunerii unor substanțe organice și respectiv din cauza atingerii densității de curent limită datorită micșorării $c_{Cr^{3+}}$. Consumul de energie este de 4 kWh/kg de CrO_3. În soluții ce conțin Cr^{3+} și lipsește anionul SO_4^{2-}, regenerarea prin oxidare este posibilă fără diafragmă interpolară. Utilizînd anozi de Pb și catozi de oțel, se poate atinge o concentrație finală de CrO_3 de 600 g/l, cu un consum de numai 2,5 kWh/kg, la un randament de 95%.

La noi în țară, la Timișoara, prin oxidare anodică se prepară fericianura de potasiu, pornind de la ferocianură, iar la Săvinești, peroxidisulfați.

E. *ORGANICĂ*

Cele dintîi e. organice se semnalează în prima jumătate a secolului al 19-lea, cînd Faraday (1834) transforma anodic anionul acetat în CO_2, iar Kolbe (1849) realiza conversia anodică a acidului valeric în *n*-octan. Între timp o serie de sinteze chimice organice au fost realizate în variante electrochimice, la scară de laborator. Progresele realizate în cunoașterea aspectelor fundamentale de cinetică electrochimică, acumularea de date despre stratul dublu electric și perfecționarea echipamentului electronic au creat premisele extrapolării tehnologice a e. organice. Realizarea adiponitrilului de către Baizer (1965, la Monsanto), prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului și electrosinteza tetraetilplumbului, cam în aceeași perioadă, au marcat debutul sintezei electrochimice moderne. Efortul de utilizare a e. organice a fost stimulat de criza energiei din 1973, fără ca aplicațiile industriale să cunoască răspîndirea meritată. Aceasta se datorează, pe de o parte complexității reacțiilor la care participă reactanți organici și a unor lacune în cunoașterea fenomenelor fundamentale legate de electrosorbție, electrocataliză ș.a., și, pe de altă parte, dificultăților de ordin tehnic, material și de proiectare generate de specificitatea și lipsa de tradiție în domeniu. Sînt vrednice de menționat o serie de studii consacrate e. organice și răspîndirii ei. Dintre acestea se remarcă studiile din Anglia (D. Pletcher), SUA (finanțat de Departamentul Energiei) și RFG (DACHEMA, întocmit la cererea Ministerului pentru Cercetare și Tehnologie). Cel mai complet și care abordează și cele mai multe laturi ale problemei este materialul elaborat la DACHEMA; pe lîngă aspectele generale, se trec în revistă stadiul actual al științei și tehnologiei, tendințele de dezvoltare și se fac propuneri de cercetare, schițîndu-se și unele tendințe posibile, speculative. Nu se neglijează nici economia de energie, combaterea poluării mediului ambiant, reciclarea unor materiale, perfecționarea condițiilor de muncă și beneficiile de perspectivă din tehnologii care nu sînt încă net avantajoase. Aplicațiile industriale ale e. organice trebuie să ia în considerație și aspecte specifice, cum ar fi scara producției: tonaj mare, mijlociu sau mic, acesta din urmă referindu-se la sinteză fină, medicamente ș.a. Apoi, în ce raport de economicitate se găsește tehnologia alternativă electrochimică cu tehnologiile existente, convenționale și ce tehnologii emergente se întrevăd șdin cea nouă. Este de mare interes și tipul de proces preconizat și anume, dacă este bazat numai pe înlocuirea de oxidanți sau de reducători utilizați în tehnologiile convenționale, pe înlocuirea unei tehnologii în mai multe etape cu alta în etapă unică (rezolvarea în etapă unică reprezintă unul din avantajele esențiale ale e. organice) sau că în proces există etape chimice și electrochimice sau exclusiv electrochimice; deosebit de atractive energetic sînt procesele electrochimice împerecheate, unde electronii absorbiți de anod (oxidare) se pot ceda catodic, pentru reducerea altui compus. Se pune și problema extrapolării industriale (*up-scaling*) la viteza și volumul dorite și, nu în ultimul rînd, compatibilitatea cu economia zonei geografice sau chiar a țării. Următoarele fapte sînt relevante pentru caracterizarea generală a e. organice în lume. Procesul cu cea mai mare producție (electrohidrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril la scara de 10^8 kg/an) a fost elaborat la o companie foarte mare (Monsanto). Cel mai larg spectru de tehnologii electrochimice s-a dezvoltat în RFG, la compania BASF, iar cel mai mare număr de procese în funcție, deși la scară mică, se semnalează în India, unde familii întregi de produse sînt obținute prin procedee similare. Se mai pot menționa și în Anglia cîteva tehnologii de nivel tehnic ridicat. Succesele repurtate de sintezele electroorganice au la bază o bună orientare a cercetării (cercetare fundamentală orientată, capabilă de finalizare tehnologică), o bună instruire și specializare a cadrelor și o bună colaborare între chimiști și tehnologi, încă din momentele primelor succese de laborator. Decisive sînt și înțelegerea și deci asumarea riscurilor unor eșecuri în cercetare și progresele înregistrate în general în tehnică. În cele ce urmează se vor face succinte considerații la reactoarele electrochimice utilizate în e. organică, materialele utilizate și unele condiții impuse în exploatare. Alegerea materialului catodic constituie sarcină relativ ușoară, deoarece polarizarea negativă conferă stabilitate la atacul coroziv. În mediu apos sau hidroorganic, se preferă metale sau aliaje caracterizate prin supratensiune mare la descărcarea ionilor hidrogen (elemente cum sînt Pb, Hg, Sn, Zn, Cd sau grafit, amalgamele, aliajele Pb—Sn, Pb—Ca ș.a.) Spre deosebire de catod, anodul este solicitat în mod diferit, deoarece polarizarea pozitivă generează condiții severe de coroziune, soldate cu mari consumuri de materiale și deci ineficiență economică. Platina și titanul sau tantalul platinat constituie anozi utilizabili la scară de laborator, dar în tehnologia industrială se preferă plumbul și plumbul oxidat la PbO_2 sau aliat cu Ag, Sb, Tl în mediu ce conține H_2SO_4 sau fier, oțel carbon, eventual F_3O_4 ș.a., în mediu alcalin. Grafitul este utilizat în diverse varietăți, liber sau acoperit cu PbO_2, Ti, Ta ș.a. În medii alcaline, oțelul slab aliat, oțelul inoxidabil și nichelul (eventual oxid de nichel activat) sînt materiale cu bună rezistență anticorozivă. Anozi cu dimensiuni stabile se obțin prin depunerea pe titan a unui amestec de oxizi din care nu lipsesc metale nobile. Tot aici trebuie menționat MnO_2, pe care electrosorbția unor specii este neînsemnată, ceea ce permite, în anumite cazuri, renunțarea la membrana de separare interpolară. Fondul electrochimic sau electrolitic este apos, hidroorganic sau organic, aprotic. În apă se recurge la electroliți acizi (H_2SO_4, $HClO_4$), alcalini (M^IOH, NR_4OH) sau salini (săruri alcaline sau de tetraalchil/aril amoniu). Uneori apa este adiționată de solvenți organici, cum ar fi metanolul, izopropanolul, acetonitrilul, dimetilformamida etc.; în solvenți organici se utilizează de obicei săruri alcaline sau de azot cuaternar. Renunțarea la apă și utilizarea solvenților aprotici permite extinderea potențialelor de lucru, în sens anodic și în sens catodic (extinderea domeniului electrochimic), de exemplu, la acetonitril de la −3 V la + 2,7 V/ECS apos. Separarea electrozilor se impune din mai multe motive: evitarea unor scurtcircuite chimice sau electrochimice, soldate cu diminuarea corespunzătoare a randamentelor de

substanţă şi de curent; obţinerea unor soluţii concentrate de produs de reacţie etc. Separatoarele interpolare (diafragme sau membrane cu funcţie schimbătoare de ioni) trebuie să aibă rezistenţă ohmică minimă, o bună stabilitate chimică şi fizică, o rezistenţă mare la difuzia speciilor implicate în reacţii aflătoare în anolit şi catolit, dar o permeabilitate bună pentru ionii transportori de curent şi un cost minim. Separatoarele care aparţin mediilor poroase pot fi din ceramică, sticlă, mase plastice, azbest, cauciuc microporos. Separatoarele dotate cu funcţie schimbătoare de ioni (aşa-numitele membrane schimbătoare de ioni) au grosimi cuprinse între 0,1 şi 1 mm şi posedă rezistenţe de 1,5—20 $\Omega \cdot cm^2$. Ele se confecţionează din polistiren reticulat cu dimetilbenzen sulfonat, copolimer fluorocarbonat sulfonat (NAFION), polimer de acid perfluorocarboxilic (ASAHI) şi, mai recent, polibenzimidazolonă. Printre avantajele nete ale e. organice în comparaţie cu sintezele chimce se pot menţiona: desfăşurarea reacţiei la temperatura ordinară; reglarea simplă (din buton) a suprapotenţialului: creşterea cu 1 V a acestuia este echivalentă cu ridicarea temperaturii cu 300°C sau reducerea energiei de activare, de exemplu de la 80 kJ la numai 40 kJ; o bună selectivitate, obţinută prin ajustarea judicioasă a potenţialului de electrod; efectuarea reacţiei într-o singură etapă. În figurile 4—10 sînt schiţate cîteva reactoare electrochimice moderne, realizate în ultimele două decenii; cu excepţia celui din fig. 5 (anod scufundat) toate sînt echipate cu electrozi bipolari şi se caracterizează prin productivitate mare, deoarece permit exploatarea în regim de densitate de curent mare. Graţie unor distanţe interpolare minime la reactorul cu fante capilare sau cu anod scufundat distanţa interpolară este de 125 μm), şi

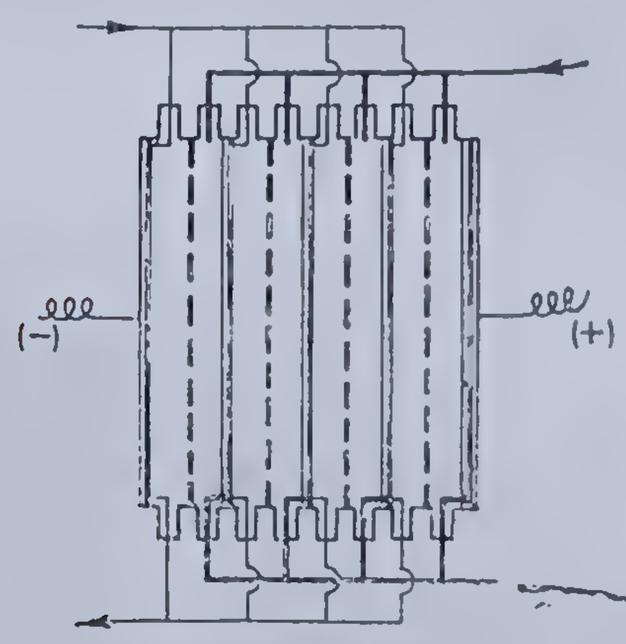


Fig. 4. Reactor filtru-presă (placă şi ramă), cu electrozi bipolari, separaţi cu diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni.

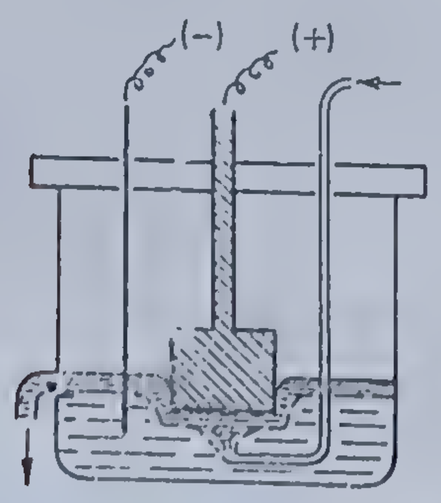


Fig. 5. Reactor cu anod scufundat.

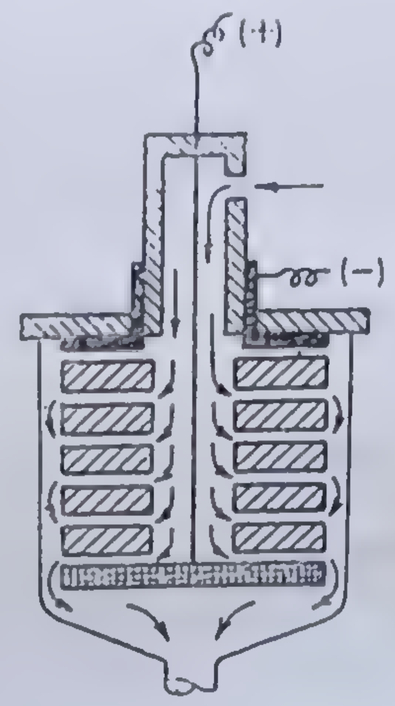


Fig. 6. Reactor cu fante capilare.

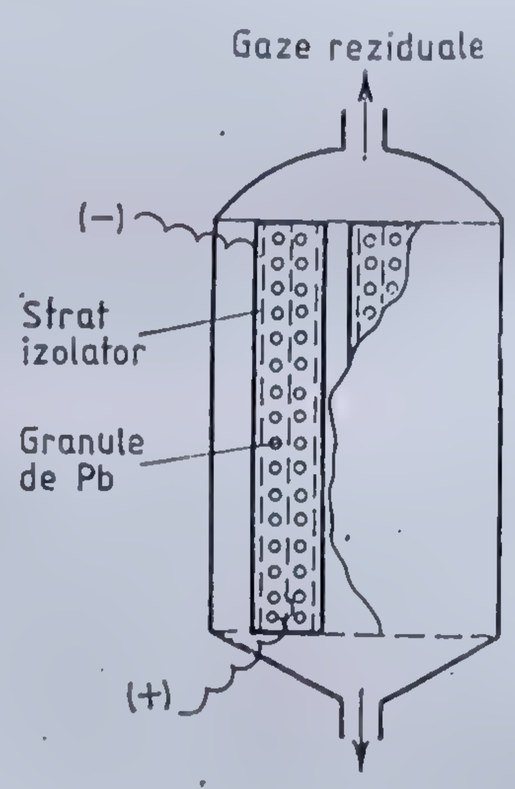


Fig. 7. Reactor cu pat fix (umplutură).

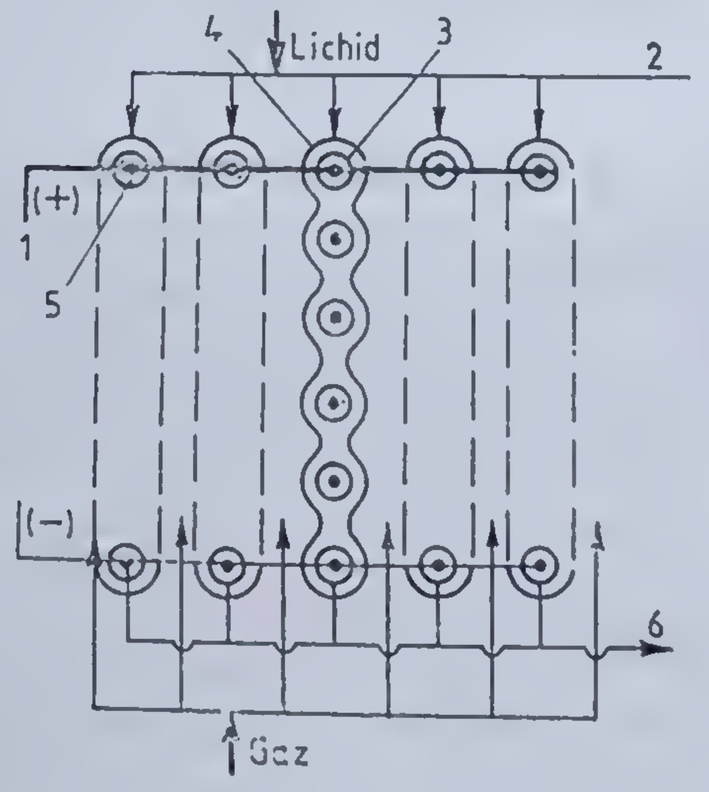


Fig. 8. Reactor cu film de lichid:
1—contact anodic; 2—alimentare; 3—5—electrozi baghetă; 6—evacuarea produsului.

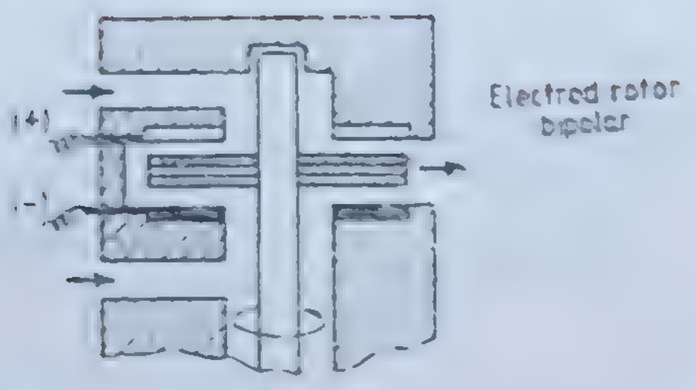


Fig. 9. Reactor cu electrod rotitor bipolar.

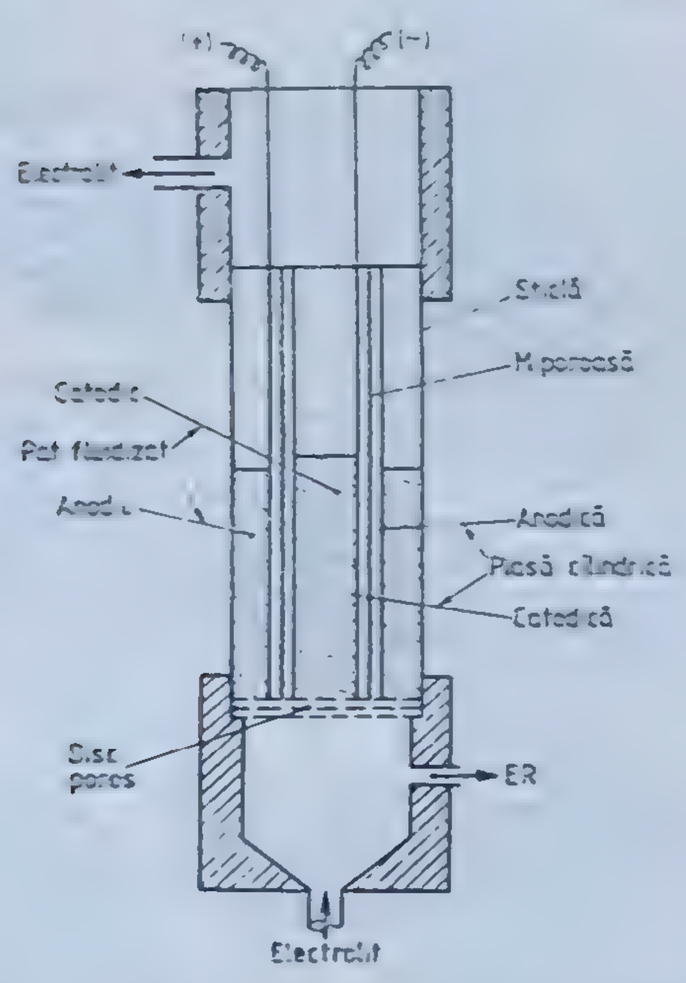


Fig. 10. Reactor cu electrozi în pat fluidizat.

consumul de energie este minim, compatibil cu tehnologia. Din punct de vedere constructiv, se pot distinge, printre altele, reactoare electrochimice filtru presă (placă-ramă), reactoare tanc, ce conţin electrozi plani sau cilindrici şi reactoare ce sînt echipate cu electrozi sub formă de particule în pat fix sau fluidizat (v. *Reactoare electrochimice*). Cele mai frecvente sînt cele filtru-presă, în care compartimentul anodic este separat de cel catodic printr-o diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni (fig. 4). La celula din fig. 5, anodul constă dintr-un cilindru de grafit acoperit electrolitic cu un strat de PbO_2, avînd grosimea de ~ 50 μm; el este scufundat în catodul de mercur, la o adîncime de 2 mm. Fluxul de alimentare pătrunde prin interstiţiile fine de ordinul a 125 μm, care se formează între electrozi, pe seama filmului gaz/lichid, care împiedică scurt-circuitul. O altă variantă de reactor de tipul al doilea îl constituie cel din fig. 6, realizat de Beck şi Guthke. Electrozii bipolari, discoidali de grafit, avînd grosimea de 1 cm şi suprafaţa de ~ 100 cm^2 (cea anodică acoperită cu PbO_2), sînt separaţi prin distanţe de 125 μm. Reactorul ce conţine particule (sferice sau de altă formă) în pat fix (jucînd rol de electrozi bipolari), elaborat la Nalcco şi servind la e. tetraetilplumbului este schiţat în fig. 7. Particulele de plumb (de obicei sferice) se aşează compact pe grătare orizontale sau în tuburi verticale, între electrozii terminali; şirurile verticale de particule se ecranează cu fibre de polipropilenă. Pentru oxidarea olefinelor se folosesc reactoare cu electrozi bipolari cilindrici de grafit aşezaţi în stive (fig. 8). Electrolitul se alimentează în partea superioară, se prelinge sub formă de film subţire şi vine în contact cu reactantul gazos, alimentat la baza reactorului, realizîndu-se un bun transfer de masă. Reactorul cu electrod-disc rotitor se utilizează în multe sinteze la Institutul Central de Cercetări Electrochimice din India. El reprezintă o extrapolare tehnologică a electrodului disc rotitor, utilizat în cercetarea cineticii de electrod şi oferă excelente viteze de transfer de masă şi deci este capabil de mari densităţi de curent. În fig. 9 este redată schiţa reactorului — pompă cu electrod-disc rotitor; mişcarea de rotaţie a electrodului are efect de pompă asupra fluxului de alimentare; o serie de parametri cinetici se pot ajusta folosind o pompă externă. Un reactor ce recurge la electrozi în pat fluidizat este schiţat în fig. 10. Suspensia de particule metalice sau metalizate, avînd dimensiuni cuprinse între 75 şi 1000 μm, este menţinută prin ajustarea debitului de alimentare. În cele ce urmează se menţionează cîteva exemple de procese industriale electroorganice.

Procedee anodice. Oxidul de propenă se poate prepara prin reacţia dintre propenă şi clorul obţinut electrolitic:

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2Cl + HCl$$

şi

$$CH_3-(CH(OH))-CH_2Cl \xrightarrow{(OH)^-}$$

$$\xrightarrow{(OH)^-} CH_3-CH-CH_2 + HCl.$$

(cu O în punte între CH şi CH_2)

Conversia clorhidrinei la oxidul de propenă este controlată de *p*H. Controlul *p*H-ului în anolit este posibil prin compartimentarea celulei cu nafion (membrană schimbătoare de ioni cationică). În fig. 11 este o schemă a tehnologiei de preparare

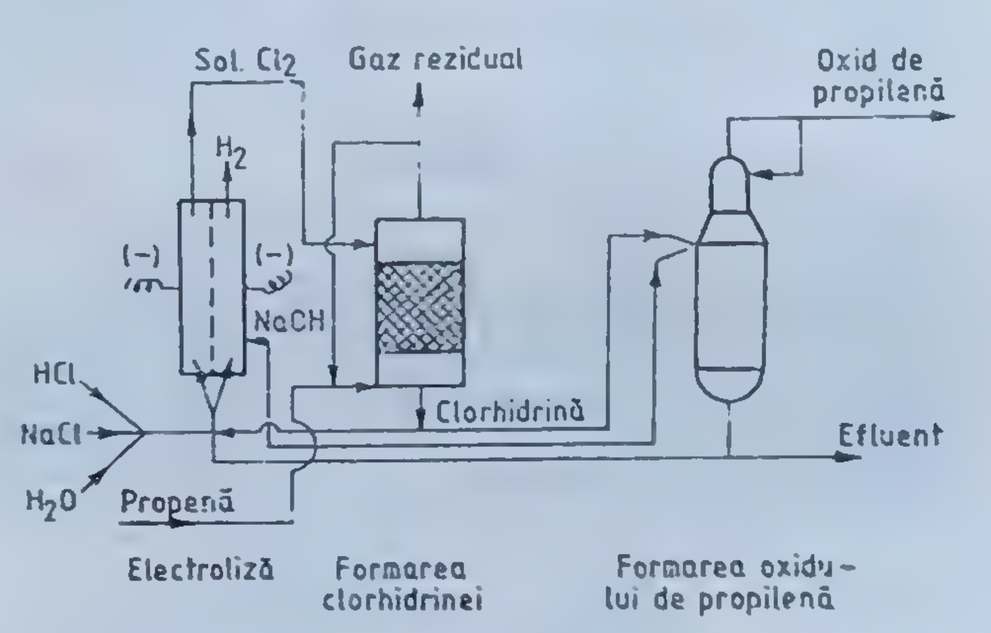


Fig. 11. Schema fluxului tehnologic la prepararea oxidului de propenă după Simmrock.

a oxidului de propenă după Simmrock. Benzochinona se poate prepara prin oxidarea anodică a benzenului (emulsie în acid sulfuric apos):

$$C_6H_6 - 6e^- + 2H_2O - 6H^+ \rightarrow C_6H_4O_2,$$

pe anod de PbO_2. Problemele speciale de transport de masă pe care le ridică electrolitul în stare de emulsie se rezolvă printr-o structură specială a electrodului. O echilibrare a

densității de curent cu viteza transferului de masă al benzenului spre anod și cu viteza de oxidare a benzenului asigură bune randamente de curent și de substanță și economicitatea procesului. În 1891 Brown și Walker realizau cuplarea oxidativă Kolbe a unor monoesteri ai acizilor dicarboxilici la diesteri ai acizilor dicarboxilici :

$$2ROOC-(CH_2)_n-COO^- - 2e^- \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CO_2 + [ROOC-(CH_2)_n]_2.$$

Peste 7 decenii mai tîrziu, Fioșin ș.a. puneau la punct e. în variantă continuă, în reactoare necompartimentate, echipate cu anozi de platină și catozi de oțel, a diesterului acidului sebacic. Procedeul este în uz în URSS, RFG și Japonia. Beck (1973) a cercetat posibilitatea utilizării în acest scop a reactorului cu fante capilare (fig. 5), în care distanțele interpolare foarte mici minimizează componenta de cădere ohmică prin electrolit a tensiunii la bornele celulei (electrolitul este dotat cu slabe proprietăți electroconductoare). Din 1964, la compania Nalco se prepară prin e. în variantă anodică, tetraetil — și tetrametilplumbul. Cea dintîi etapă chimică constă în prepararea reactivului Grignard ($C_2H_5-Mg-Cl$ sau $CH_3-Mg-Cl$) din pilitură de Mg și clorură de etil sau de metil, în soluție eterică (tetrahidrofuran sau eter tetraetilenglicol dimetilic). Disocierea compusului Grignard asigură conducția ionică a soluției. Reactorul este asemănător cu un schimbător de căldură tubular ; tuburile sînt polarizate catodic și conțin granulele de Pb (anozi) și sînt separate de acestea printr-un strat perforat de polimer ce acoperă pereții interiori ai tuburilor. Pe măsură ce se consumă, granulele de Pb se alimentează în partea superioară a tuburilor (fig. 7). Soluția eterică se alimentează prin tuburi, iar temperatura de 40—50°C este menținută din exterior. Reacția anodică conduce la tetraalchil-plumb :

$$4\,AlcMgCl + Pb - 4e^- \rightarrow PbAlc_4 + 4\,MgCl^+.$$

Magneziul depus catodic reacționează cu excesul de clorură de alchil, regenerînd compusul Grignard ; în fig. 12 este schițat fluxul tehnologic.

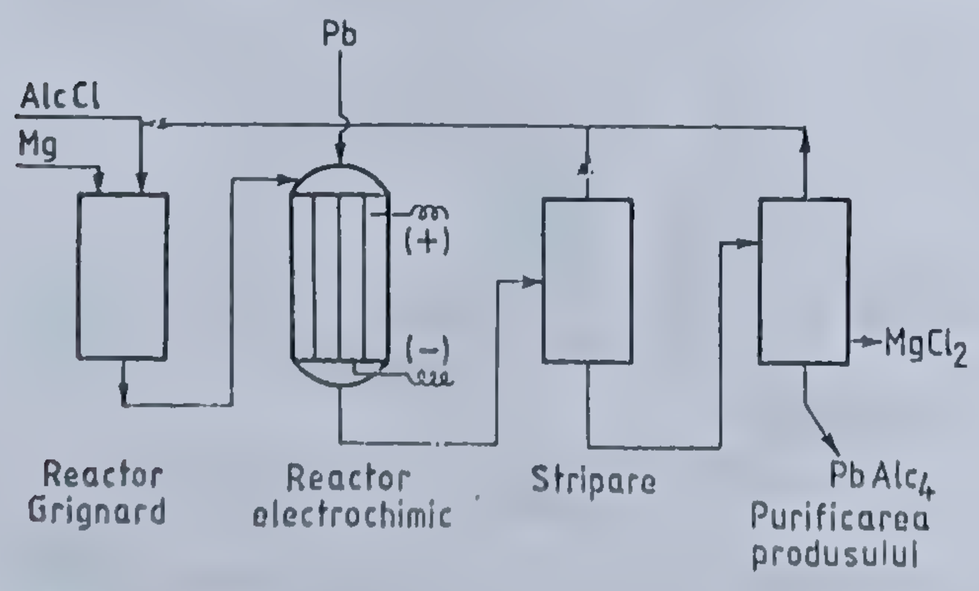


Fig. 12. Fluxul tehnologic la prepararea tetraalchil plumbului.

Procedee catodice. În fig. 13 este reprodus fluxul tehnologic al electrohidrodimerizării acrilonitrilului la adiponitril (Baizer). Reacția globală este :

$$2\,CH_2{=}CH-CN + 2e^- + 2\,H^+ \rightarrow CN-(CH_2)_4-CN.$$

Reactorul este de tip filtru-presă compartimentat (fig. 4), echipat cu electrozi bipolari de plumb. Ca separator inter-

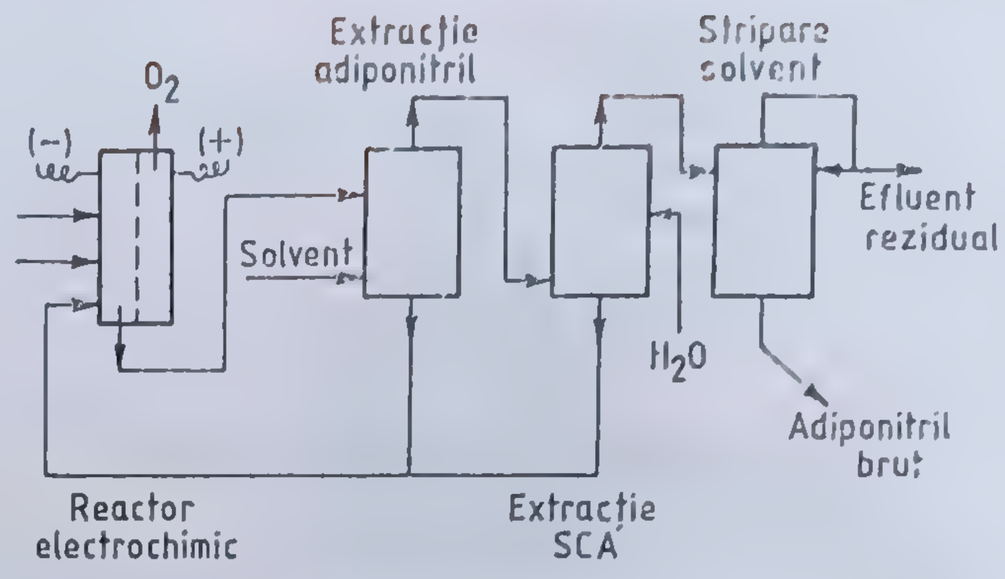


Fig. 13. Fluxul tehnologic al preparării adiponitrilului la Monsanto.

polar se utilizează o membrană cationitică ; anolitul este $H_2SO_{4,aq}$ diluat, iar catolitul conține acrilonitril (soluție saturată) și o sare cuaternară de amoniu (SCA). După separarea adiponitrilului catolitul se recirculă (v. schema tehnologică din fig. 13).

Acidul 1,2-dihidroftalic se obține prin reducerea catodică a acidului ftalic, într-un electrolit conținînd ~25% H_2O, 5% H_2SO_4, 15% acid ftalic și 55% solvent organic (THF, dioxan, metilglicol), pe catod de plumb (procentele sînt masice). Reactorul este compartimentat (membrană Nafion) și este echipat cu electrozi bipolari (oțel, avînd scobituri prin care circulă apă de răcire placat pe cele două fețe cu straturi de Pb). Fig. 14 redă tehnologia de la BASF, unde se produc

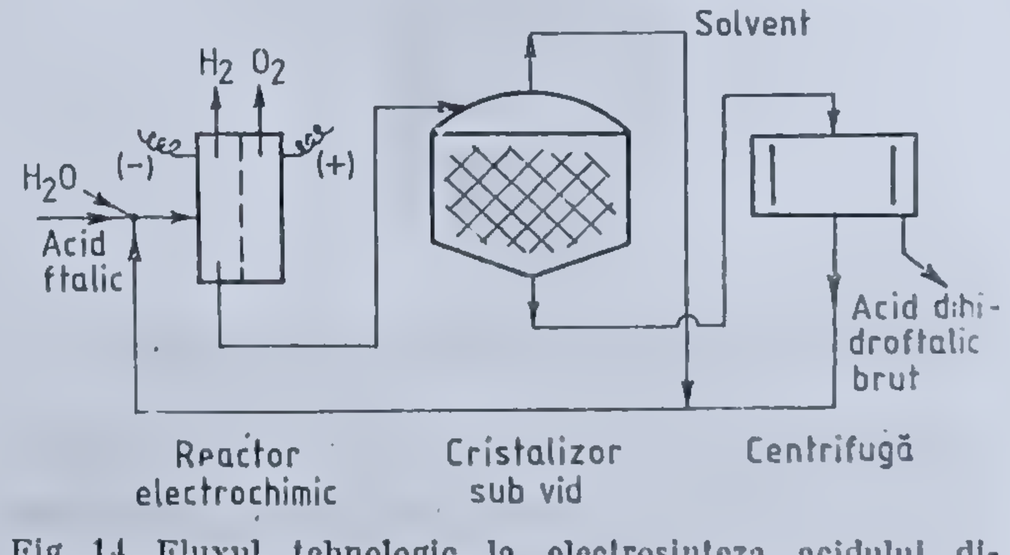


Fig. 14. Fluxul tehnologic la electrosinteza acidului dihidroftalic.

anual 100 tone de acid dihidroftalic. În tabelul 7 sînt menționate o parte din tehnologiile electroorganice în uz astăzi pe plan mondial.

Bibl. : Danly, D. *Electrochemical Processing (organic)*, în Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, vol. 8, 1980, p. 909 ; Baizer, M. M., *J. Applied Electrochem.*, **10**, 285, 1980 ; Köster, K. și Wendt, H., *Electro-organic Synthesis*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, ed. by J.O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager și R. E. White, Plenum Press, New York-London, vol. 2, 1981 p. 251 ; Ibl N. și Vogt, H., *Inorganic Electrosynthesis*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, ed. by J.O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager și R. E. White, Plenum Press, New York-London, vol. 2, 1981, p. 107 ; Oniciu, L., *Progrese în electrosinteza organică*, *Rev. Chimie*, 33 (10), 908, 1982 ; Rudd E. J. și Conway B. E., *Organic Electrode Processes ; Kinetics, Mechanisms and Prospects for Comercial Development*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, eds. J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan and R. E. White, Plenum Press, New York London vol. 7, 1983, p. 641.

Tabelul 7

Cîteva electrosinteze organice folosite pe plan mondial

Produsul	Materia primă	Producătorii	Scara	Tipul procesului
Acid acetilendicarboxilic	butindiol	BASF (RFG)	pilot	oxidare
Adiponitril	acrilonitril	Monsanto (SUA, Anglia)	10^8 kg/an	cuplare reductivă
		Asahi (Japonia)	$2 \cdot 10^7$ kg/an	(electrohidrodimerizare)
		R. S. România		
Alcool *o*-aminobenzilic	acid antranilic	BASF (RFG)	pilot	reducere
1-Amino-4-metoxinaftalen	1-nitronaftalen		pilot	rearanjare reductivă
p-Aminofenol	nitrobenzen	Japonia ; Holliday (Anglia)	industrială	rearanjare reductivă
Anilină	nitrobenzen	India		reducere directă (Ti)
p-Anisidină	nitrobenzen	BASF (RFG)	pilot	rearanjare reductivă
Antrachinonă	antracen	Holliday (Anglia)	industrială	oxidare indirectă
Benzaldehidă	toluen	India	pilot	oxidare indirectă (Mn)
Alcool *p*-carbometoxibenzilic	tereftalat de dimetil	Hoechst (RFG)	pilot	reducere
1,4-Dihidronaftalen	naftalen		pilot	reducere
Acid dihidronaftalic	acid ftalic	BASF (RFG)	industrială	reducere
2,5-Dimetoxidihidrofuran	furan	BASF (RFG), Japonia	pilot	adiție oxidativă
Derivați fluorurați	hidrocarburi, acizi alifatici	Dai Nippon (Japonia)	industrială	substituție anodică
Acid gluconic	glucoză	India	$3 \cdot 10^5$ kg/an	oxidarea grupei funcționale
Gluconat de calciu	glucoză, $CaCO_3$	R. S. România		oxidarea grupei funcționale
Acid glioxilic	acid oxalic	Japonia	industrială	reducere
Hexahidrocarbazol	tetrahidrocarbazol	BASF (RFG)	industrială	reducere
Hidrochinonă sau chinonă	benzen	Diverși	pilot	oxidare
Maltol	alcool furfurilic	Otsuka (Japonia)	pilot	oxidare
Acid metanilic	acid *m*-nitrobenzensulfonic	BASF (RFG)	pilot	reducere
Pinacol	acetonă	Japonia, BASF (RFG)	pilot	cuplare oxidativă
Pinacol	*p*-hidroxipropiofenonă	Sorapec (Franța)	pilot	cuplare reductivă
Piperidină	piridină	Robinson Bros (Anglia)	10^5 kg/an	reducere
Acid propiolic	alcool propargilic	BASF (RFG)	pilot	oxidare
Oxid de propilenă	propilenă	BASF (RFG) Altele (RFG, Anglia)	pilot	sinteză imperecheată
Aldehidă salicilică	acid salicilic	India	pilot	reducere
Diesterul acidului sebacic	monoesterul acidului adipic	BASF, Japonia, URSS	pilot	Kolbe
Acid succinic	acid maleic	India	$6 \cdot 10^4$ kg/an	reducere
Tetraetil Pb	C_2H_5MgCl, Pb	Nalco (SUA)	industrială	oxidare~ nodică

ELECTROSORBȚIE, adsorbția particulelor neutre sau încărcate cu sarcini electrice (ioni) la interfața conductor electronic/conductor ionic (electrod) și care se bucură de un grad de libertate suplimentar, în comparație cu adsorbția la interfața metal/gaz, grație cîmpului electric prezent la interfață. Acesta explică și denumirea termenului, propusă în 1966 de Gileadi. Interfața conductor electronic/soluție de electrolit (conductor ionic) se distinge net de interfața solid/gaz, printr-o energetică specifică, în care se includ, în principal, interacțiuni :

1. solvent-electrod,
2. ion-solvent, în volumul soluției de electrolit,
3. între electrod și specia ce se adsoarbe și,
4. rearanjare a moleculelor de solvent, la fixarea adsorbtivă a unei specii oarecare la electrod. Dacă cele dintîi două sînt mari și celelalte sînt mici, există puține șanse pentru fixarea la interfață a speciilor în discuție. Dimpotrivă, dacă cea dintîi energie este mică și cea de-a treia mare, sînt create condiții pentru fixarea speciei la interfață (electrosorbție specifică). Interfața electrodică cauzează dezechilibrarea distribuției diverselor specii din zona adiacentă interfeței. În acest sens se manifestă și se definesc concentrațiile superficiale, în exces, din speciile respective (care pot fi ionice, neutre, organice sau anorganice) în raport cu concentrațiile de volum. Excesul interfacial se poate reprezenta ca surplusul sesizat la interfață, în comparație cu cantitatea (concentrația) ce s-ar măsura în absența interfeței. Pentru închiderea circuitului, într-o celulă electrochimică (indiferent că este vorba de o pilă galvanică sau de un reactor electrochimic), în faza S (fig. 1) trebuie să existe ioni generați de un electrolit ;

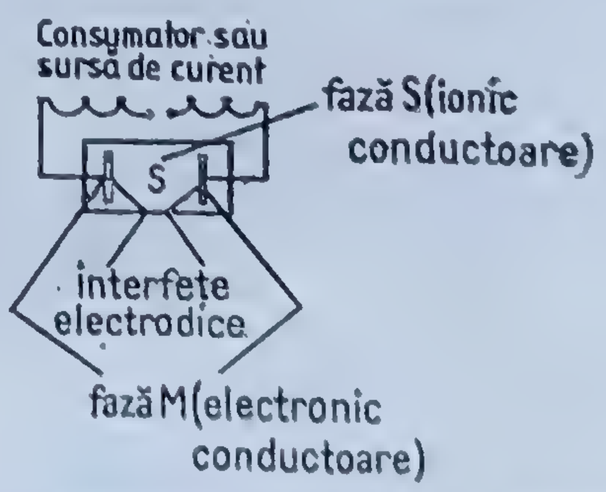


Fig. 1. Celulă electrochimică (pilă galvanică sau reactor electrochimic).

altfel n-ar fi posibilă redistribuirea sarcinilor din faza S, adiacentă interfeței electrodice. Excesul Γ_i de la interfață, mai numit și coeficient de adsorbție, în condiții izoterm-izobare, se exprimă cu ecuația lui Gibbs:

$$-d\sigma = q_M\, d\epsilon_{\pm} + \Gamma_{\pm}\, d\mu \qquad (1)$$

unde q_M este excesul de sarcină din faza M, σ — tensiunea interfacială, $\epsilon_{\pm}$ — potențialul de echilibru, $\Gamma_{\pm}$ — excesul interfacial, iar μ — potențialul chimic al speciei (cationice sau anionice). Condiția (1) este satisfăcută de electrodul ideal polarizat (electrodul ideal polarizat se poate asimila cu un condensator care nu prezintă scurgere). Deoarece $d\sigma$ este o diferențială totală, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_-}\right)_{T,p,\mu} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_-}\right)_{T,p,\mu} = -q_M \text{ (ecuația lui Lippmann)} \qquad (2)$$

și

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu}\right)_{T,p,\epsilon_{\pm}} = -\Gamma_{\pm} \qquad (3)$$

De asemenea, se pot scrie și diversele derivate încrucișate:

$$\left(\frac{\partial\epsilon_{\pm}}{\partial\mu}\right)_{q_M} = -\left(\frac{\partial\Gamma_{\pm}}{\partial q_M}\right)_{\mu}$$

$$\left(\frac{\partial q_M}{\partial\mu}\right)_{\epsilon_{\pm}} = \left(\frac{\partial\Gamma_{\pm}}{\partial\epsilon_{\pm}}\right)_{\mu} \qquad (4\ a,b,c,d)$$

$$\left(\frac{\partial q_M}{\partial\Gamma_{\pm}}\right)_{\epsilon_{\pm}} = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial\epsilon_{\pm}}\right)_{\Gamma_{\pm}}$$

$$\left(\frac{\partial\epsilon_{\pm}}{\partial\Gamma_{\pm}}\right)_{q_M} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial q_M}\right)_{\Gamma_{\pm}}$$

Derivarea egalităților (2) conduce la:

$$\left(\frac{\partial q_M}{\partial\epsilon_+}\right)_{T,p,\mu} = \left(\frac{\partial q_M}{\partial\epsilon_-}\right)_{T,p,\mu} = \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon^2}\right)_{T,p,\mu} = C, \qquad (5)$$

unde C reprezintă capacitatea diferențială. Excesul superficial este asociat cu procesul heterogen de transfer de sarcină și dependența lui de potențialul de electrod și de concentrație (potențialul chimic) se poate determina pe diverse căi experimentale (curbe electrocapilare, trasori radioactivi, măsurători de capacitate, măsurători ale sarcinii excedentare q_M ș.a.). Curbele electrocapilare (fig. 2) se pot trasa pentru interfețe metal/lichid (mercur, galiu, amalgame, metale ușor fuzibile)/soluție de electrolit; trasorii radioactivi se utilizează în soluții diluate de electroliți și la filme din specia M (electronic conductoare); măsurătorile de sarcină excedentară q_M nu sînt larg utilizate, deși valoarea lor pentru descrierea speciilor electrosorbite este incontestabilă la procesele de electrod; cea mai răspîndită este metoda măsurării capacității la interfață, inițial aplicată doar la metalele lichide, dar ulterior extinsă la interfețe cu metale solide. Deosebirile dintre cele două stări fizice ale metalului sînt ilustrate în fig. 3 și 4.

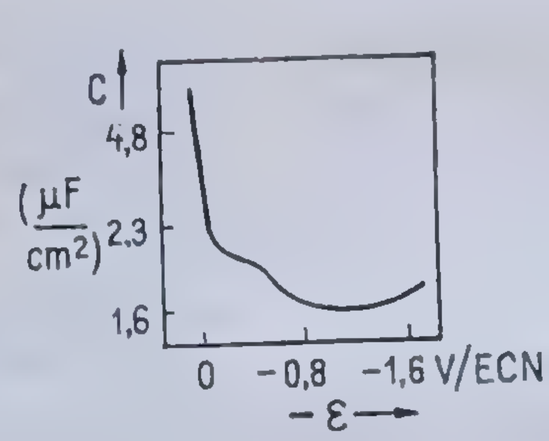


Fig. 3. Capacitatea diferențială a interfeței Hg/NaF. (ECN: electrod de calomel normal.)

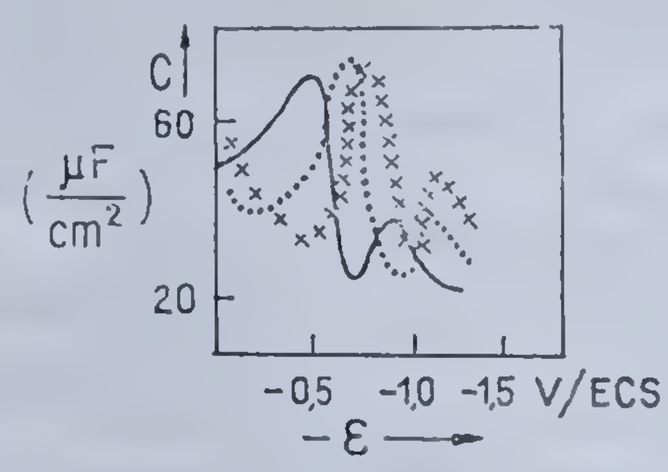


Fig. 4. Capacitatea diferențială a interfeței Ag(monocristal)/NaF: — /111/; ···· /100/; xxx/110/.

Excesul relativ interfacial, exprimat prin cantitatea de electricitate raportată la unitatea de suprafață, depinde de potențialul la care este polarizată interfața electrodică (fig. 5 și 6). Curbele caracteristice pentru același fel de ion sînt similare, indiferent de natura fazei M sau de solvent, ceea ce conduce la concluzia invarianței capacității, exprimate de ecuația (5), la un potențial dat. Sarcinile q_{M+} cauzează o concen-

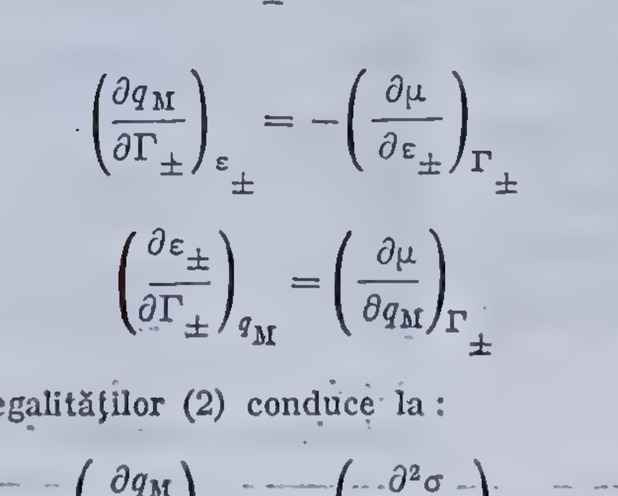


Fig. 2. Curbe electrocapilare pentru interfața Hg/soluție apoasă de electrolit.

Fig. 5. Excesul relativ al unor anioni la interfața Hg/soluție de electrolit, în funcție de potențial.

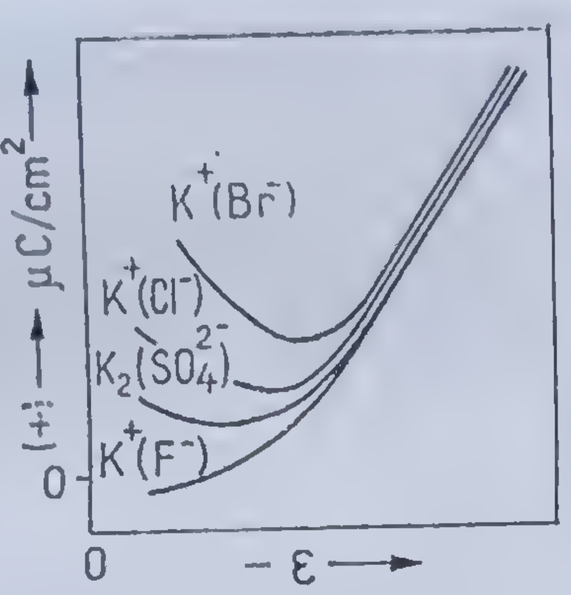


Fig. 6. Excesul relativ al ionului K^+ la interfața Hg/soluție de electrolit, în funcție de potențial.

trare în faza S a ionilor negativi din zona adiacentă electrodului și reciproc, ceea ce permite să se scrie :

$$-q_M = q_S = z_-\mathcal{F}\Gamma_{-,d} + z_+\mathcal{F}\Gamma_{+,d}; \qquad (6)$$

cînd $q_M \ll 0$, vor fi atrași cationii și anionii respinși în zona difuză, iar cînd $q_M \gg 0$, vor fi atrași anionii și respinși cationii în zona difuză. Pentru cazul particular $q_M = 0$ potențialul ia o valoare dată (PÎN : potențial al încărcării sau sarcinii nule, v. *Potențial al încărcării nule*). La potențiale corespunzătoare unor sarcini intermediare, vor fi posibile situații intermediare, infinit de multe. Atunci cînd în stratul difuz se găsesc numai cationi, apropierea lor de interfață este foarte improbabilă la sarcini $q_M > 0$; dimpotrivă, la $q_M < 0$, apropierea de interfață are loc și este posibilă adsorbția specifică. Valoarea $z_+\mathcal{F}\Gamma_{+,d}$ din ecuația (6) și sarcina q_M se cunosc, iar teoria lui Gouy și Chapman, a stratului difuz, permite evaluarea sarcinilor anionilor care echilibrează electroneutralitatea stratului difuz :

$$\Gamma_{-,d} = [2RT\varepsilon c_i^v]^{1/2}(z_i\mathcal{F})^{-1}[\exp(z_i\mathcal{F}\Phi_2/2RT) - 1] \qquad (7)$$

și

$$\Gamma_{+,d} = [2RT\varepsilon c_i^v]^{1/2}(z_i\mathcal{F})^{-1}[\exp(-z_i\mathcal{F}\Phi_2/2RT) - 1], \qquad (8)$$

unde ε reprezintă permitivitatea ($\varepsilon = \varepsilon_0 D$, $\varepsilon_0 = 8{,}849 \cdot 10^{-12}$ L, *F/m* — permitivitatea vidului, iar D — constanta dielectrică, c_i^v — concentrația din faza de volum a speciei ionice i, iar Φ_2 — potențialul intern al planului Helmholtz exterior (PHE, v. fig. 7). Valoarea concentrației c^x într-un plan fictiv aflat la distanța x de interfață, se obține din funcția de distribuție :

$$c_i^x = c_i^v \exp[-z_i\mathcal{F}(\Phi_x - \Phi_S)/RT], \qquad (9)$$

unde Φ_x și Φ_S reprezintă potențiale în volumul soluției (φ_S servește ca potențial de referință). Dacă faza S este omogenă și este valabilă relația :

$$\Phi_S = \lim_{x\to\infty} \Phi(x), \qquad (10)$$

este valabilă și relația :

$$\lim_{x\to\infty} \frac{d\Phi}{dx} = 0. \qquad (11)$$

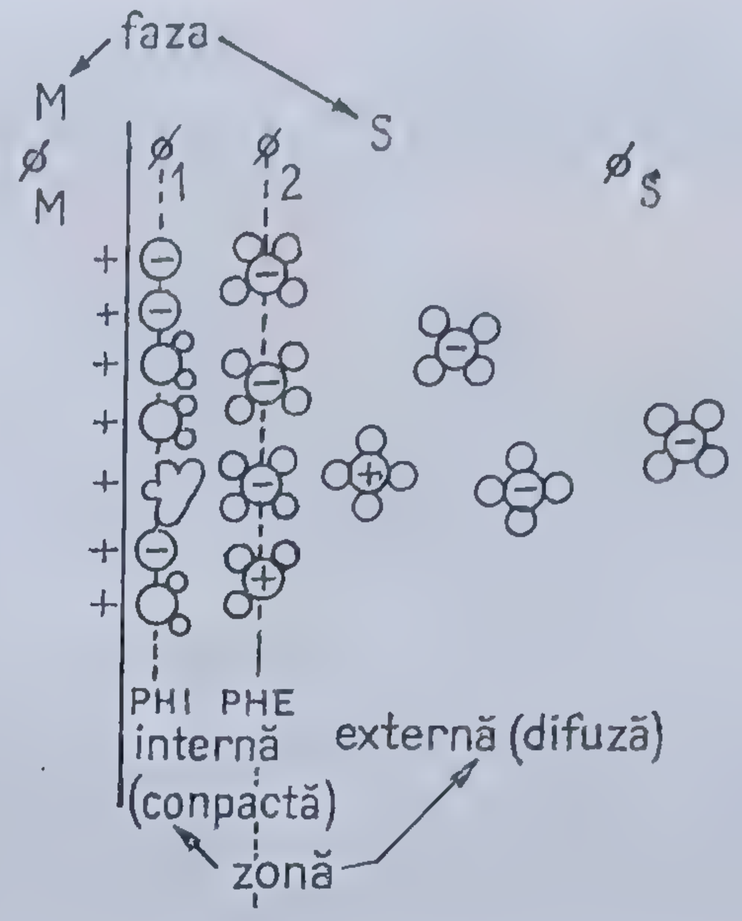


Fig. 7. Modelul stratului dublu de la interfața M/S ; PHI reprezintă locul geometric al centrelor particulelor specific (contact) adsorbite ; PHE este locul geometric al centrelor particulelor adsorbite.

Relația dintre q_M și potențialul Φ_2 se poate exprima cu ecuația de bază a lui Gouy-Chapman-Stern :

$$q_M = \pm [2RT\varepsilon c_i^v]^{1/2}[\exp(z_i\mathcal{F}\Phi_2/RT) + \exp(-z_i\mathcal{F}\Phi_2/RT) - 2]^{1/2} \qquad (12)$$

pentru un electrolit simetric, $z:z$ valent. O formă mai concisă și mai uzuală este :

$$q_M = (8\,RT\varepsilon)^{1/2}(c^s)^{1/2}\sin h\frac{z\mathcal{F}\Phi_2}{2\,RT}. \qquad (13)$$

Datorită existenței celor două zone din faza S, capacitatea C a stratului dublu apare ca o serie de două capacități, corespunzătoare zonei compacte (C_c) și zonei difuze (C_d), ceea ce permite să se scrie :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \qquad (14)$$

În absența adsorbției specifice, C_c este independentă de concentrație, iar valoarea capacității C se poate exprima prin contribuțiile anionilor și cationilor din zona difuză, ceea ce permite să se scrie, față de un electrod reversibil în raport cu anionul :

$$\left(\frac{\partial q_M}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu = -\left(\frac{\partial q_+}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu - \left(\frac{\partial q_-}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu \qquad (15)$$

sau

$$C = C_+ + C_-, \qquad (16)$$

unde :

$$C_+ = -\left(\frac{\partial q_+}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu = -z\mathcal{F}\left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu$$

și

$$C_- = -\left(\frac{\partial q_-}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu = -z\mathcal{F}\left(\frac{\partial \Gamma_-}{\partial \varepsilon_-}\right)_\mu \qquad (17)$$

Intensitatea interacțiunii electrod-solvent este decisivă asupra fenomenului de adsorbție. Referitor la natura conductorului electronic, se distinge o legătură între parametrii superficiali și solventul adsorbit, exprimată prin relația :

$$\varepsilon_{IN} = \Phi - 4{,}61 - 0{,}666(2{,}10 - X_m) \qquad (18)$$

unde ε_{IN} este potențialul încărcării nule, Φ — travaliul de extracție al electronului și X_m — electronegativitatea. Dacă solventul este apa, tăria legăturii metal-solvent, în absența vreunui cîmp extern, variază în ordinea : Ga > Cd > Pb > > Bi, Hg, Ag > Au, Cu, comparabilă cu ordinea din scara electronegativității metalelor, după Pauling. Rolul ce revine solventului poate fi exprimat cantitativ prin relația lui Dupré :

$$W_{ads} = \sigma_{M/A} + \sigma_{S/A} + \sigma_{M/S}, \qquad (19)$$

unde W_{ads} reprezintă travaliul adsorbției solventului, iar termenii din membrul drept tensiunile interfaciale de la diversele interfețe : M — metal, A — aer și S — soluție (tabelul 1). Pentru desorbția solventului, în bilanț se introduce

Tabelul 1

Tensiuni interfaciale $\sigma_{M/S}$ și travalii de adeziune ale unor solvenți puri la suprafața mercurului

Solventul	$\sigma_{S/aer}$	$\sigma_{M/S}$	Travaliul de adeziune
	erg/cm²		
Apă	72,0	425,4	130,6
Metanol	22,1	392,5	113,6
Etanol	22,8	386,9	119,9
Acid acetic	27,8	392,0	119,8
Formamidă	58,2	388,6	153,6
Dimetilformamidă	36	376	144
Acetonitril	29,3	393	120
Acetonă	23,7	388,2	119,5
Dimetilsulfoxid	45	370,6	158,4
Sulfolan	53,3	373,5	163,8
4-Butil-lactonă	43,8	377,0	150,8

travaliul de adeziune și diferența tensiunilor interfaciale $\sigma_{M/S}$ și $\sigma_{M/A}$. Situația se complică în prezența electroliților, a căror adsorbție este dificil de prevăzut înainte de-a se determina și corela deosebirile dintre adsorbțiile specifice din diverși solvenți. În tabelul 1 figurează valori ale tensiunilor interfaciale $\sigma_{S/A}$, $\sigma_{M/S}$ și travaliile de adeziune ale unor solvenți organici, în comparație cu apa. Proprietățile electrice ale interfeței sînt condiționate și de alți parametri, cum ar fi constanta dielectrică $D_{M/S}$ a solventului la interfață (net diferită de valoarea de volum), gradul de asociere în diverși solvenți ș.a. ; $D_{M/S}$ se consideră determinantă pentru minimul de capacitate înregistrat pe curbele experimentale (v. fig. 8).

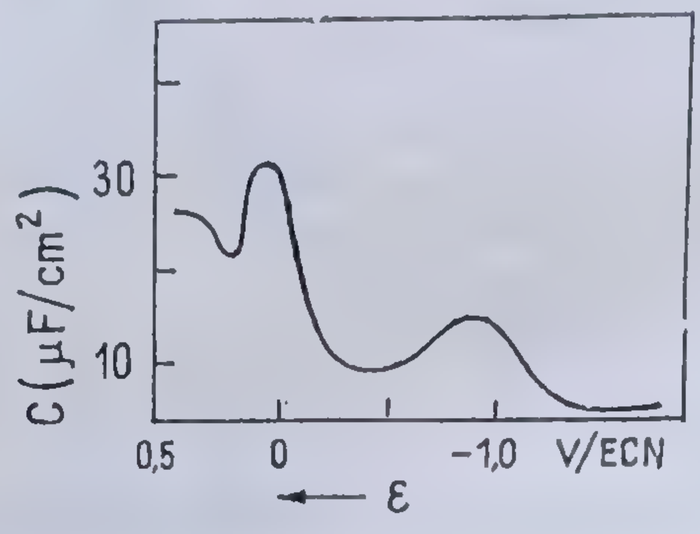


Fig. 8. Variația capacității diferențiale C, în soluție de KPF_6 0,1 M în dimetilacetamidă, la 25°C (ECN : electrod de calomel normal).

Datele experimentale sugerează împărțirea sistemului în două zone : una adiacentă fazei M și alta, exterioară ei, spre volumul fazei S. Cea adiacentă constituie așa-numita zonă compactă, conținînd un plan Helmholtz interior (PHI) și un plan Helmholtz exterior (PHE), iar cea exterioară se mai numește și zonă difuză sau strat difuz (Gouy-Chapman, 1913, v. *Strat dublu*). La bazele teoriei lui Gouy și Chapman se găsește funcția de distribuție a lui Boltzmann care se aplică potențialului, considerat într-un punct aflat în faza S, la o distanță practic infinită de la interfață și la o distanță x, apropiată de interfață. Datele experimentale impun acceptarea ca limită internă (inferioară) a stratului difuz o distanță oarecare x_2 ($\neq 0$) și nu suprafața fazei M, așa cum figurează în modelul Gouy-Chapman (fig. 9). Propunerea vine din

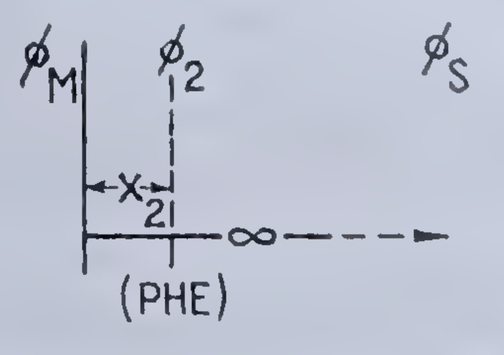


Fig. 9. Potențialele interne la interfața M/S, după Gouy, Chapman și Stern.

partea lui Stern (1924), ca urmare a introducerii dimensiunii proprii a ionilor. Teoria astfel amendată poate fi confruntată cu datele experimentale, pe una din următoarele 3 căi : variația capacității cu potențialul ; dependența sarcinii de potențial și variația tensiunii interfaciale cu potențialul. Ea permite calculul concentrației ionilor în stratul difuz și profilurile de potențial, capacitatea stratului dublu difuz și potențialul Φ_2 la PHE. Astfel, acceptînd localizarea tuturor ionilor în stratul difuz, sarcina din acesta, q_d, se definește prin șirul de egalități :

$$-q_M = q_S = q_d = \sum_i z_i \mathcal{F} \Gamma_{i,d} \qquad (20)$$

unde $\Gamma_{i,d}$ reprezintă concentrația de exces totală din stratul difuz, z_i — sarcina ionului de specia i, iar $\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday ; valorile particulare $\Gamma_{+,d}$ și $\Gamma_{-,d}$ se calculează cu ecuațiile :

$$\Gamma_{-,d} = [2RTcc_i^\nu]^{1/2}(z\mathcal{F})^{-1}[\exp(z\mathcal{F}\Phi_2/2RT) - 1] \qquad (21)$$

și

$$\Gamma_{+,d} = [2RT\varepsilon c_i^v]^{1/2} (z\mathscr{F})^{-1} [\exp(-z\mathscr{F}\Phi_2/2RT) - 1] \quad (22)$$

Teoria permite decelarea adsorbției specifice, recurgînd la măsurători de capacitate. Avînd în vedere zonele adiacentă la interfață și cea difuză, stratul dublu poate fi asimilat cu două condensatoare înseriate (fig. 10). Scriind că :

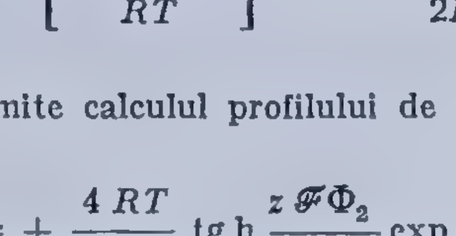


Fig. 10. Stratul dublu se poate asimila cu două condensatoare înseriate.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d} \quad (23)$$

sau că

$$\frac{\partial\Phi}{\partial q} = \frac{\partial(\Phi_M - \Phi_2)}{\partial q} + \frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_M)}{\partial q} \quad (24)$$

și reprezentînd grafic C^{-1} în funcție de C_d^{-1}, la diverse concentrații, dar la sarcină constantă, invarianța lui C_i este exprimată printr-o dreaptă avînd panta unitară ; adsorbția specifică este absentă. C_d se calculează cu ecuația :

$$C_d = \left[\frac{2z^2\mathscr{F}^2\,\varepsilon\,c_i^v}{RT}\right]^{1/2} \cos\,h\,\frac{z\mathscr{F}\Phi_2}{2RT} \quad (25)$$

Teoria mai permite calculul profilului de potențial în zona difuză :

$$\Phi_{x'} = \pm\,\frac{4\,RT}{z}\,\mathrm{tg\,h}\,\frac{z\mathscr{F}\Phi_2}{4\,RT}\exp(-xx'), \quad (26)$$

unde $x' = x - x_2$, iar $x = [2z^2\mathscr{F}^2c^v/\varepsilon\,RT]^{1/2}$ este lungimea Debye. La valori $\Phi_2 \leqslant 0{,}1$ V, relația se simplifică, devenind :

$$\Phi_{x'} = \Phi_2 \exp(-xx'), \quad (27)$$

Cu ajutorul parametrului x se poate defini și grosimea stratului difuz, analog cu definirea grosimii norului ionic din teoria electroliților a lui Debye-Hückel (v. *Soluții de electroliți*). Astfel, la un electrolit simetric 1 :1 și la concentrația 10^{-1} M grosimea este de $8{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm, pe cînd la concentrația 10^{-4} M ea valorează $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm. Se mai poate calcula și intensitatea cîmpului electric la PHE. De exemplu, pentru un electrolit simetric z :z, la 298 K, în soluție apoasă, aceasta devine :

$$\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_{\Phi=\Phi_2} = -\,1{,}44 \cdot 10^5 q\ \mathrm{V/cm} \quad (28)$$

unde q se exprimă în $\mu C/cm^2$. Introducînd pentru q valorile înregistrate experimental, se calculează intensități ale cîmpului de ordinul 10^6 V/cm. Se acceptă contribuția simultană a sarcinilor libere din metal și stratul difuz și a stratului de molecule de solvent, dipolare, de la interfață. Dacă polarizabilitatea moleculelor de solvent se păstrează invariabilă, contribuția ionică C_{ion} devine capacitatea integrală, K_{ion}. Capacitatea integrală se definește prin relația $K = Q/\Delta\Phi$, pe cînd cea diferențială prin derivata $C_i = dQ/d(\Delta\Phi)$. C_i se poate exprima prin diferența :

$$C_i = K_{ion} - C_{dip}. \quad (29)$$

Această relație este acceptată în toate lucrările care s-au ocupat de modelarea zonei interne, indiferent că s-a recurs *a priori* la un model și s-au confruntat apoi rezultatele experimentale cu datele calculate sau s-a pornit de la datele furnizate de măsurătorile experimentale corelîndu-le cu parametrii implicați în descrierea modelului. Contribuția dipolară s-a impus de pe urma unor observații experimentale legate de adsorbția maximă a moleculelor organice mici și de condiționarea termică a interfeței și a potențialului încărcării nule. Cel dintîi care s-a referit la stratul de apă din zona internă a fost Macdonald, iar prelucrări mai recente aparțin lui Watts-Tobin, care introduc în calcul posibilitatea dublei orientări a moleculei de apă la interfață. Luarea în considerare a interacțiunilor dipol-dipol revine lui Bockris și Müller, iar efectul speciei M a fost subliniat de Damaskin și Frumkin. Ei lansează ipoteza adsorbției unor molecule organice sub formă de clusteri, al căror moment dipolar total este mai mic decît suma momentelor individuale. Introducerea în calcul alături de molecule de solvent avînd cele două orientări ($N_{S,\uparrow}$ și $N_{S,\downarrow}$) și a clusterilor ($N_{c,\uparrow}$ și $N_{c,\downarrow}$) a fost făcută de Parsons. Luînd în considerare sugestia făcută de Bockris și Habib în legătură cu existența unui echilibru de asociere-disociere a moleculelor de solvent (apă), Fawcett propune un model în care se ia în considerare o a 3-a orientare posibilă pentru moleculele de solvent și anume paralelă cu interfața. Tot lui Fawcett îi revine și meritul de-a fi calculat riguros capacitatea stratului intern, aplicînd statistica Flory-Higgins.

E. specifică

E. specifică reprezintă adsorbția care este în exces sau în deficit față de valoarea scontată pe bază culombiană. De exemplu, atunci cînd sarcina în exces pe conductorul electronic este q_M, adsorbția valorează $-q_M/z\mathscr{F}$. Inegalitatea dintre cele două sarcini este asociată cu adsorbția specifică și a fost remarcată întîia oară de M. Gouy (nu G. Gouy, autorul teoriei stratului dublu difuz), la trasarea curbelor electrocapilare la interfața Hg/soluție de electrolit (fig. 11). Deoarece scăderea tensiunii interfaciale este asociată cu adsorbția și întrucît ramurile anodice, corespunzătoare unor anioni diferiți nu se suprapun, se conchide că ne găsim în fața unei

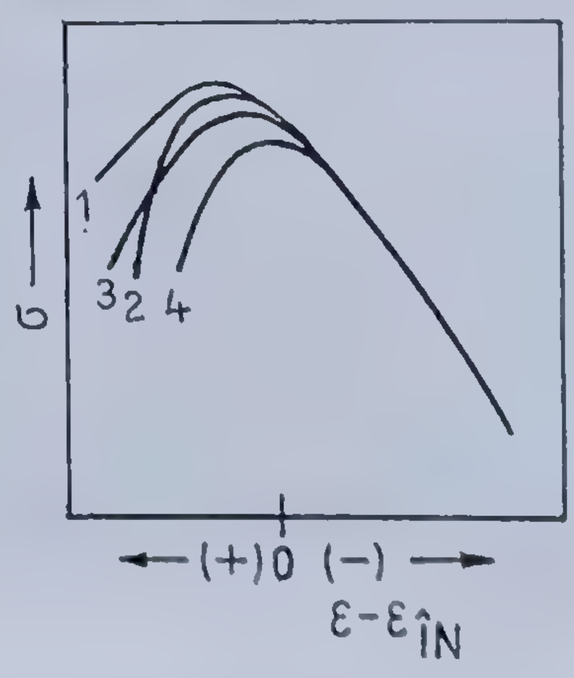


Fig. 11. Curbe electrocapilare corespunzătoare unor soluții de electrolit avînd anioni diferiți. Adsorbția specifică a anionilor, în zona potențialelor pozitive, este indicată prin nesuprapunerea ramurilor pozitive ale curbelor.

adsorbții ce nu se explică numai prin considerații culombiene.* E. specifică se poate exprima, cantitativ, prin excesul superficial Γ_i (Gibbs), în următoarele zone de potențial:
• PÎN($q_M = 0$): adsorbția specifică este prezentă cînd pentru orice specie ionică $\Gamma_i > 0$;
• $q_M > 0$: adsorbția specifică este prezentă cînd $\Gamma_+ > 0$;
• $q_M < 0$: adsorbția specifică este prezentă dacă $\Gamma_- > 0$.
Deși puțin univocă, se mai uzează și de definiția cu ajutorul teoriei stratului dublu difuz: adsorbția specifică este prezentă dacă teoria stratului difuz nu este capabilă să explice datele experimentale. În fig. 12 e. specifică este ilustrată prin con-

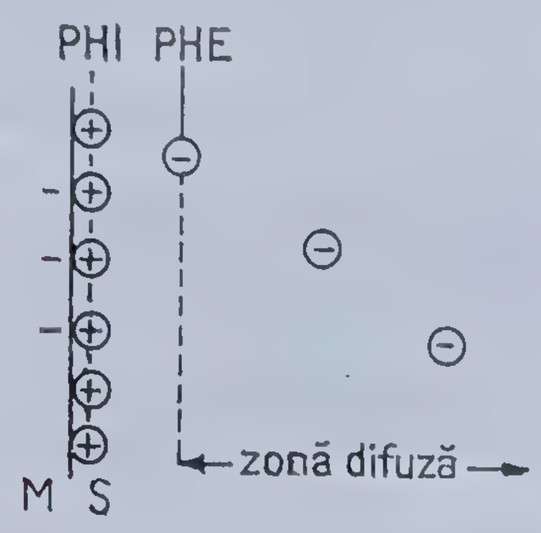


Fig. 12. Adsorbția specifică ilustrată prin adsorbția superechivalentă.

ceptul de adsorbție superechivalentă (Frumkin); sarcina în PHI depășește (în valoare absolută) q_M și deci este superechivalentă, dar electroneutralitatea este menținută prin compensarea sarcinilor în restul fazei S. Bockris a introdus noțiunea de adsorbție de contact pentru a sublinia contactul nemijlocit cu faza M. Conform acestui model, adsorbția de contact apare atunci cînd ionul este destul de voluminos pentru a se debarasa de sfera proprie de solvatare; ionul pătrunde în PHI, care trece prin centrul său. Pînă la începutul deceniului al șaselea măsurătorile de adsorbție la interfața electrodică se făceau exclusiv pe baza curbelor electrocapilare (Hg/soluție de electrolit, amalgam/soluție de electrolit). De pe la mijlocul aceluiași deceniu se pun la punct și alte tehnici (metoda cu trasori radioactivi, în diverse variante, măsurători de capacitate, elipsometrie, măsurători de tensiune interfacială la metale solide, polarografie etc.), care îmbogățesc cunoștințele despre stratul dublu și adsorbția specifică. În 1964 se elaborează cea dintîi teorie a forțelor implicate în adsorbția specifică (Anderson și Bockris). Referitor la condiționarea fenomenologică a adsorbției specifice, pe lîngă dependența de densitatea de sarcină (fig. 13) trebuie menționate: semnul sarcinii ionului (anionii manifestă preferință față de cationi), dimensiunea ionului (cu cît e mai mare raza ionului, cu atît e mai frecventă adsorbția specifică; ionii tetraalchilamoniu, Cs^+ sau Tl^+ constituie exemple ilustrative în acest sens (v. fig. 14)), tendința de solvatare/hidratare (ionii puternic hidratați au șanse de adsorbție specifică și reciproc), concentrația electrolitului (adsorbția specifică crește cu aceasta, la q_M constant, v. fig. 14) și temperatura (creșterea temperaturii defavorizează adsorbția specifică). Tabelul 2 conține entalpii libere de adsorbție specifică standard, pentru cîteva interfețe M/S, unde faza S conține ioni Br^-, Cl^-, F^- și OH^-.

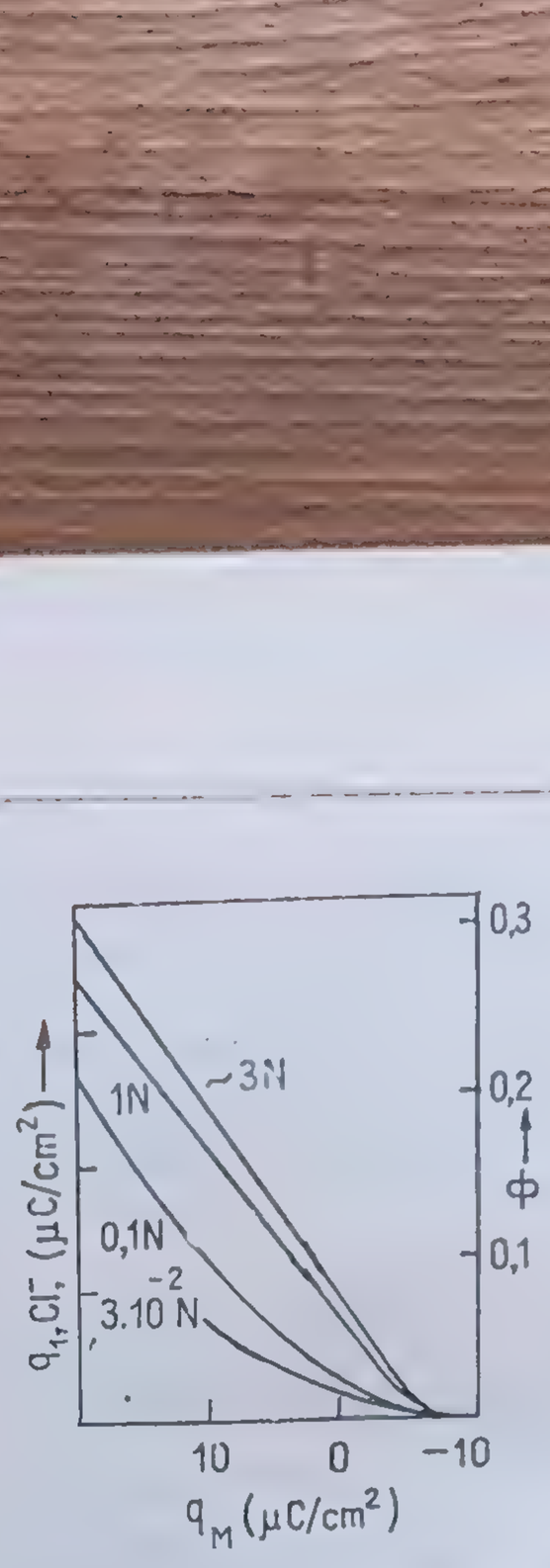


Fig. 13. Adsorbția specifică a ionului Cl^-; dependența de sarcina electrodului și de concentrația electrolitului. Pe ordonata din dreapta este reprezentată fracția de acoperire.

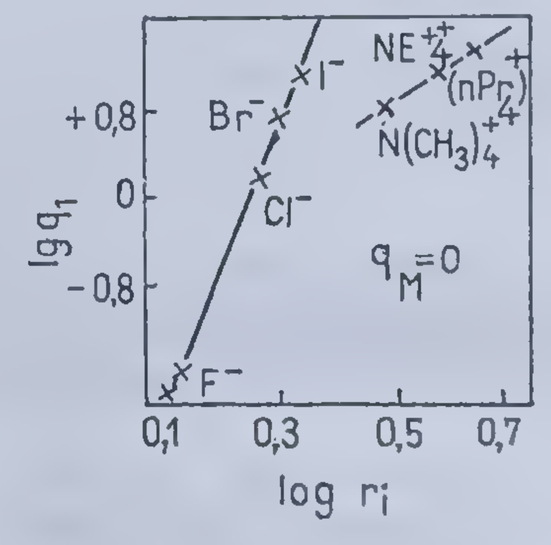


Fig. 14. Dependența adsorbției specifice de raza ionilor (nm), la PÎN.

Tabelul 2

Entalpii libere de adsorbție specifică standard, pentru cîteva interfețe M/S

M/S	ΔG°_{ads} (kcal/mol)	M/ion	ΔG°_{ads} (kcal/mol)
Hg/Br^-	−11,9	Ag/F^-	− 2,4
Hg/Cl^-	−10,3	Ag/OH^-	− 3,4
Hg/F^-	2,6	Au/Br^-	−14,0
Hg/OH^-	2,6	Au/Cl^-	−11,7
Ag/Br^-	−17,3	Au/F^-	− 2,7
Ag/Cl^-	−13,0	Au/OH^-	− 3,7

Determinarea adsorbției specifice. Măsurători de electrocapilaritate

Se pornește de la relația (6):

$$-q_M = q_S(= q_{+,S} + q_{-,S}) = z_-\mathcal{F}\Gamma_- + z_+\mathcal{F}\Gamma_+ \qquad (6')$$

unde $-q_M$ se obține din panta curbei electrocapilare (reprezentare $\sigma - \varepsilon$). Introducînd adsorbția totală Γ, care în-

* Lorenz admite un transfer parțial între particula electrosorbită și faza M, echivalent cu o legătură covalentă, iar Vetter și Schultze introduc noțiunea de valență de e.

globează ionii adsorbiți electrostatic și specific, se poate scrie:

$$\Gamma = \int_0^\infty (c_x - c_\infty)\, dx, \tag{30}$$

unde c_x și c_∞ reprezintă concentrațiile la distanța x și respectiv, la infinit. Fie un electrolit, 1:1 valent, cînd $z_+ = z_- = 1$. Atunci se poate scrie:

$$\mathcal{F}\Gamma_\pm = q_{1,\pm} + q_{d,\pm}, \tag{31}$$

unde $q_{1,\pm}$ reprezintă sarcina ionilor specific adsorbiți, iar $q_{d,\pm}$ sarcina din zona difuză. Dacă adsorbția specifică a cationilor e nulă, $q_{1,+} = 0$ (ipoteză lansată de Grahame și valabilă cu excepția cationilor voluminoși anterior menționați)

$$\mathcal{F}\Gamma_+ = q_{d,+} \tag{32}$$

ceea ce denotă că sarcina pozitivă a cationilor este localizată în zona difuză. Aceasta se calculează, pe baza teoriei lui Gouy-Chapman-Stern, cu ecuația:

$$q_{d,+} = \left(\frac{\varepsilon k T c_i^v}{2}\right)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{2e_0\Phi_2}{2kT}\right) - 1\right], \tag{33}$$

unde c_i^v este concentrația în faza de volum a soluției, iar Φ_2 — căderea de potențial în zona difuză. Valoarea astfel obținută se introduce în relația (31), iar din Γ_- obținut experimental se calculează $q_{1,-}$. Se poate aplica și o alternativă bazată pe măsurători de capacitate diferențială în funcție de potențial, utilizînd relațiile:

$$q_M = \int_{PIN}^{e} C d\varepsilon, \tag{34}$$

și

$$\iint_{PIN}^{e} C d\varepsilon d\varepsilon = \sigma_{PIN} - \sigma, \tag{35}$$

obținute din șirul de egalități (5). Pentru integrarea ecuațiilor de mai sus, sînt necesare măsurători independente de potențial al încărcării nule și de tensiuni interfaciale, la același potențial. Măsurătorile sînt ușor de efectuat la metale lichide, dar la cele solide se întîmpină dificultăți. Metode similare pornind de la aceleași relații de bază au fost abordate și de Parsons și Grahame și Soderberg.

Alte metode. Pentru determinarea adsorbției specifice se utilizează o serie de metode directe. În ele se urmărește, de exemplu, modificarea concentrației adsorbatului în soluție, printr-o metodă adecvată și sensibilă. Volumul soluției poate fi foarte mic, dar suprafața adsorbatului trebuie să fie cît mai mare cu putință. Se poate recurge și la trasori radioactivi, în diverse variante, și anume: determinarea variației de concentrație a adsorbatului (marcat) în soluție după adsorbție, măsurarea radioactivității de pe placa metalică, pe care are loc adsorbția, fie după scoaterea ei din soluție (mai puțin precisă), fie în stare de imersie în soluție. Elipsometria este bazată pe analiza modificării Δ a fazei și a raportului dintre amplitudinea componentei paralele și perpendiculare (față de planul de incidență) a luminii reflectate de pe suprafața electrodică. Metoda este limitată la ioni ai căror indici de refracție sînt net diferiți de cel al soluției. În ceea ce privește interfața conductor electronic solid/electrolit, lipsa datelor referitoare la tensiunea interfacială a generat prioritatea măsurătorilor de capacitate a stratului dublu. Lucrări în această direcție au publicat Frumkin și colaboratorii, pornind de la măsurători ale unghiului de contact α dintre o bulă de gaz și suprafața metalului imers în soluție de electrolit și aplicînd relația Young-Dupré:

$$\cos\alpha = \frac{\sigma_{S/G} - \sigma_{S/L}}{\sigma_{L/G}} \tag{36}$$

unde S, G și L simbolizează stările solidă, gazoasă și lichidă. Fredlein, Damjanovič și Bockris au elaborat o metodă de determinare a variațiilor de tensiune interfacială în funcție de potențial, la interfața solid/soluție de electrolit: modificarea potențialului cauzează o variație $\Delta\sigma$ a tensiunii interfaciale și o încovoiere a electrodului. Cu ajutorul unor parametri ce descriu proprietățile mecanice (modulul lui Young, momentul încovoierii, raza de curbură a încovoierii și dimensiunile electrodului) se calculează $\Delta\sigma$. Mai jos figurează cîteva izoterme de adsorbție, utilizabile pentru adsorbția specifică a ionilor. O asemenea izotermă exprimă variația adsorbției ce depinde de concentrația de volum a speciei în discuție și de sarcina de pe faza M a electrodului sau a potențialului de la interfața electrodică:

1. $\beta a_1 = \theta/(1-\theta)$ (Langmuir)

2. $\beta a_1 = [\theta/(1-\theta)] \exp(-2a\theta)$ (Frumkin)

3. $\beta a_1 = [\theta/(1-\theta)(b/0{,}907)] \exp\left[\frac{1+\theta(1-\theta)}{(1-\theta)^2}\right] \exp(-2a\theta)$ (Helfand, Frisch și Lebovitz, modificată de Parsons)

4. $\beta_{q_M} = [\theta/(1-\theta)] \exp(a_1'\theta^{3/2})$ (Bockris, Devanathan și Müller);

β și β_{q_M} reprezintă parametrul dependent de potențialul sau sarcina electrodului a_1 — activitatea ionilor, a — parametru de interacțiune, b — constanta Van der Waals, θ — fracția de acoperire, iar a_1' — parametru ce depinde de proprietățile moleculare ale ionului.

E. moleculelor organice

Adsorbția moleculelor organice la electrodul ideal polarizat (curentul aplicat servește numai la încărcarea cîmpului electric din stratul dublu) se poate decela cu ajutorul curbelor electrocapilare sau a determinărilor de capacitate diferențială în funcție de potențial. Cele dintîi măsurători s-au efectuat cu mercur (Gouy), recurgînd la metoda electrocapilară. Astăzi, variația capacității diferențiale cu potențialul se poate urmări și la interfețe de metale solide/soluție de electrolit. Fig. 15 reproduce, de exemplu, adsorbția pirogalolului la interfața Hg/Na_2SO_4 1N. Fixarea adsorbtivă a moleculelor organice la interfața electrodică este o reacție de schimb cu moleculele de solvent (apă) de pe electrod:

$$B_{sol} + bH_2O_{ol} \rightleftharpoons B_{el} + bH_2O_{sol}, \tag{37}$$

unde B este molecula organică, iar indicii sol și el se referă la soluție și respectiv electrod. Introducînd fracția de acope-

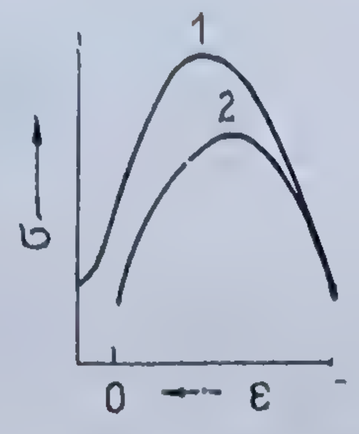


Fig. 15. Curbe electrocapilare la interfața Hg/Na_2SO_4 1N (1) și Hg/Na_2SO_4 1N + pirogalol 1 M (2). Se observă deplasarea maximului curbei (2) față de poziția de pe curba (1).

rire cu molecule organice, considerînd $b = 1$ și aplicînd legea acțiunii maselor, se obține:

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_B} = \frac{c_B}{c_{H_2O}} \exp(-\Delta G^\circ/RT), \qquad (38)$$

unde $c_i (i = B \text{ și } H_2O)$ reprezintă concentrația de volum a speciei i, iar ΔG° — variația de entalpie liberă standard a reacției (37). Aceasta din urmă constituie diferența dintre variațiile de entalpie liberă ale compusului organic și a entalpiei libere medii a apei în cursul reacției de adsorbție:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{B,el} + b\bar{G}^\circ_{H_2O,sol} - (G^\circ_{B,sol} + b\bar{G}^\circ_{H_2O,el}) = \Delta G^\circ_B - b\Delta\bar{G}^\circ_{H_2O}. \qquad (39)$$

Avînd în vedere structura moleculei organice, forțele de adsorbție la electrod se datorează în principal unor interacțiuni (slabe) de tip dispersiv și unui moment dipolar indus (și el mic) de către electrod. Adsorbția (electrosorbția) moleculelor organice se corelează cu adsorbția moleculelor de apă: factorii care condiționează o fixare adsorbtivă trainică a moleculelor de apă vor defavoriza adsorbția compușilor organici și reciproc. De aceea, la valori extreme negative sau pozitive ale potențialului de electrod, cînd dipolii moleculelor de apă sînt orientați preferențial (spre faza M sau respectiv spre faza S) e. speciilor organice e minimă ($\theta \to 0$). În jurul valorii nule a sarcinii (potențial al încărcării nule, PÎN) cele două orientări ale moleculelor de apă se compensează, interacțiunea cu electrodul slăbește și se crează condiții pentru fixarea moleculelor organice; într-o primă aproximație, atunci cînd forțele de interacțiune dintre electrod și specia organică sînt slabe, potențialul adsorbției maxime pentru aceasta coincide teoretic cu PÎN al electrodului (fig. 16a);

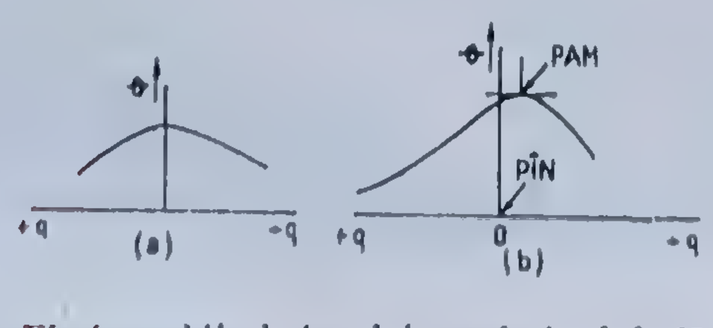


Fig. 16. Electrosorbția butanului pe electrod de Hg; curba teoretică (a). Se constată deplasarea maximului corespunzător PAM față de valoarea sarcinii corespunzătoare PÎN (b). PAM: potențialul adsorbției maxime; PÎN: potențialul încărcării nule.

experimental se constată abateri mai mult sau mai puțin pronunțate (fig. 16 b). Potențialul adsorbției maxime ε_{AM} este ușor de surprins pe curbele de capacitate diferențială-potențial, în prezența unor compuși organici. Asemenea maxime s-au determinat atît pentru metale lichide (Hg și Ga) și solide (Bi, Pb, Sb, Zn, Cd, Sn, In, Ag, Tl și Ga), cît și pentru unele aliaje (In + Ga și Ga + Tl). Cu excepția Ag, Hg și Bi curbele s-au trasat numai în domeniul catodic (deci maxime de adsorbție-desorbție catodice), deoarece maximele anodice depășeau potențialele de oxidare anodică ale metalelor. Dar ε_{AM} depinde nu numai de interacțiunea dintre electrod și molecula organică, ci și de proprietățile liofile ale electrodului. De aici, concluzia că diferența dintre cele două potențiale ($\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{IN}$) măsurate în soluție de electrolit adiționată și respectiv liberă de compus organic, reflectă proprietățile hidrofile ale metalului: cu cît este mai mică, cu atît caracterul hidrofil al metalului este mai pronunțat. Dar întrucît poziția potențialului ε_{AM} nu este fixată exclusiv de variația de entalpie ce însoțește substituirea moleculelor de apă de la interfață cu moleculele organice, criteriul are valoare mai mult calitativă. Tabelul 3 conține diferențe

Tabelul 3

Diferența $\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{IN}$ pentru diverse interfețe M/S, în prezența și respectiv absența alcoolului *n*-amilic

M	$\lvert\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{IN}\rvert$ (V)	$\lvert q_{AM}\rvert$ ($\mu C/cm^2$) alcool *n*-amilic absent	prezent	Fond electrolitic S + alcool *n*-amilic
Ga	0,32	13,0	8,0	$NaClO_4$ 10^{-1} M
In + Ga	0,45	12,4	9,4	Na_2SO_4 $5 \cdot 10^{-2}$ M
In	0,51	13,2		„
Cd	0,55	14,3	9,5	KF 10^{-1} M
Sn	0,63	13,2	9,3	Na_2SO_4 $5 \cdot 10^{-2}$ M
Pb	0,67	12,8	9,4	„
Bi	0,71	12,5	9,0	K_2SO_4 $5 \cdot 10^{-2}$ M
Hg	0,74	13,5	9,3	NaF 10^{-1} M

$\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{IN}$ și încărcătura $|q_{AM}|$, atît în fondul electrolitic cît și în prezența adaosului de compus organic (soluție 10^{-1} M de alcool *n*-amilic) pentru diverse interfețe M/S, iar fig. 17

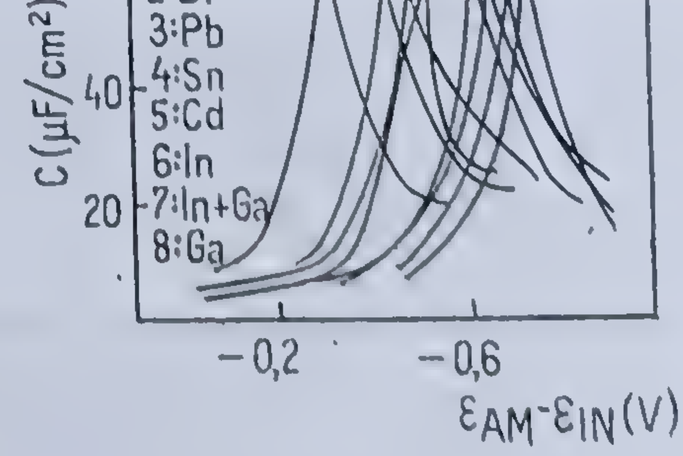


Fig. 17. Curbe catodice capacitate diferențială — ($\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{IN}$) pentru diverse metale, în contact cu diverse fonduri electrolitice (v. tab. 3) adiționate de alcool *n*-amilic.

redă maximele de pe curbele de capacitate diferențială-potențial datorate prezenței alcoolului *n*-amilic, în diverse fonduri electrolitice (NaF, KF, $NaClO_4$ 10^{-1} M, K_2SO_4 și Na_2SO_4 $5 \cdot 10^{-2}$M), aflate în contact cu diverse metale. După cum rezultă din datele experimentale din tabelul 2, în ciuda unor diferențe $\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{IN}$ apreciabile, sarcina $|q_{AM}|$ diferă în mică măsură (fig. 17). Acest fapt poate fi exploatat pentru aproximarea PÎN, din curbe capacitate-potențial, măsurate în fond electrolitic 10^{-1} M, fără și respectiv adiționat de alcool *n*-amilic; cunoscînd PAM, valoarea $q_M = 0$ se obține prin integrarea inversă a curbelor capacitate-potențial. Aproximația este limitată la interfețe în care, în zona sarcinii negative relativ mari în care este cuprinsă PAM, metalele să aibă densități apropiate ale zonei compacte a stratului dublu (sau capacități apropiate). Valoarea variației de entalpie liberă $\Delta G°$ din expresia (38) conține entalpia liberă medie $\Delta\bar{G}^{\bullet}_{H_2O}$. Făcînd un bilanț al interacțiunilor specifice pentru moleculele de apă orientate paralel și antiparalel cu cîmpul electric de la interfață este posibilă exprimarea cantitativă a dependenței fracției de acoperire θ_B a compusului organic în funcție de sarcina q_M de pe electrod; atunci cînd interacțiunea dintre molecula organică și cîmpul electric de la interfață este neglijabilă:

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_B} = \frac{c_B}{c_{H_2O}} \exp\left(-\Delta G^{\bullet}_B/RT\right) \exp\left(b\Delta G^{\circ}_c/RT\right) \cdot$$

$$\cdot \exp\left\{(-bA/kT)[(4\pi\mu q_M/D) - AEC]\right\}. \qquad (40)$$

ΔG°_c reprezintă entalpia liberă standard de interacțiune chimică a dipolilor apei cu electrodul, C — numărul de dipoli coordinați în jurul speciei B, $A = \theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow}$, E — energia de interacțiune dipol-dipol, μ — momentul dipolar și D — constanta dielectrică. Reprezentînd grafic θ în funcție de sarcina q_M, la concentrație de volum c_B constantă, se obține curba (parabolică) din fig. 15. Conform teorici, interacțiunea puțin intensă dintre specia organică B și electrod nu depinde de natura ei chimică dacă fixarea electrosorbtivă se face prin capătul hidrocarbonat și deci curba cuasiparabolică nu se modifică de la un termen la altul. Experimental se constată abateri, așa cum indică fig. 15. Cunoașterea dependenței adsorbției compușilor organici de potențial este de mare importanță în protecția anticorozivă (prin utilizarea inhibitorilor organici), în electrosinteza organică și în conversia electrochimică a energiei, de exemplu, via pile de combustie. La acestea din urmă transferul de sarcină de la interfața electrodică este inerent precedat de o etapă de adsorbție, dependentă, și ea, de potențial. (S-a menționat că e. compușilor organici la interfață este condiționată și de proprietățile liofile ale interfeței. Acestea se pot modifica prin adaos de tenside, care favorizează adsorbția compușilor organici. Fenomenul este larg exploatat, de exemplu în electrohidrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril. Dacă adsorbția compusului organic are loc în mediu apos, maximul adsorbției are loc atunci cînd entalpia liberă de adsorbție a dipolilor moleculelor de apă orientați paralel (↑) și antiparalel (↓) cu cîmpul electric este aceeași în ambele sensuri:

$$\Delta G^{\circ}_{\downarrow} = \Delta G^{\circ}_{\uparrow} \qquad (41)$$

cînd, mai sînt valabile și egalitățile:

$$N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$$

$$A = \theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow} = 0, \qquad (42)$$

Se poate arăta că, în condițiile valabilității egalității de mai sus,

$$\Delta G^{\circ}_{c,\uparrow} - \mu\mathcal{E}_{max} = \Delta G^{\circ}_{c,\downarrow} + \mu\mathcal{E}_{max} \qquad (43)$$

sau

$$(\Delta G^{\circ}_{c,\uparrow} - \Delta G^{\circ}_{c,\downarrow}) - 2\mu\mathcal{E}_{max} = 0 \qquad (44)$$

unde indicele max se referă la adsorbția maximă a compușilor organici. Explicitînd valoarea cîmpului ($\mathcal{E} = 4\pi q_M/D$), se obține:

$$\Delta G^{\circ}_{c,\uparrow} - \Delta G^{\circ}_{c,\downarrow} - \frac{8\pi\mu}{D} q_{max} = 0 \qquad (45)$$

și, deoarece, într-o primă aproximație s-a considerat $\Delta G^{\circ}_{c,\uparrow} = \Delta G^{\circ}_{c,\uparrow}$ rezultă

$$q_{max} = 0. \qquad (46)$$

Deci adsorbția maximă se înregistrează la PÎN. Acordul cu experiența nu este bun deoarece, în realitate, maximul adsorbției este deplasat spre potențiale corespunzătoare unor sarcini mai negative decît cel corespunzător PÎN. O explicație a dezacordului trebuie căutată în ipotezele simplificatoare, și anume, că de fapt stările de orientare paralelă și antiparalelă nu sînt indistinctibile și că deci $\Delta G^{\circ}_{c,\uparrow} \neq \Delta G^{\circ}_{c,\downarrow}$. Ea ar deriva din faptul că molecula de apă nu este simetrică față de axa perpendiculară pe axa dipolară, atunci cînd se rotește cu 180°. Asimetria menționată are repercusiuni și asupra celorlalte forțe de interacțiune (de dispersie și imagine), componente, și ele, ale entalpiei libere standard $\Delta G^{\circ}_{c,\uparrow}$ și $\Delta G^{\circ}_{c,\downarrow}$. Trebuie să se menționeze că discuția referitoare la interacțiunea competitivă dintre metalul electrodic și moleculele de apă și molecula organică B ignoră prezența moleculelor de H_2 și O_2, care, pe unele metale (de exemplu Pt, Pd ș.a.) se pot adsorbi cu multă ușurință. Prezența lor se soldează cu restrîngerea domeniului de potențial în care neglijarea influenței lor este permisă (0,2...0,3 V în general; în particular, pe mercur, el este de ~IV). Recent, studiile referitoare la proprietățile interfeței s-au extins și la alți solvenți decît apa și la alte metale decît mercurul. Progresele tehnologice permit obținerea de metale nobile de înaltă puritate, oxizi și alte suprafețe semiconductoare. Deseori cercetările cu metale solide se efectuează pe monocristale, pentru a se defini univoc caracteristicile interfeței.

Bibl.: Bockris, J.O'M. și Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York—London, 1970, vol. 2; Habib M. A. și Bockris, J.O'M., *Specific Adsorption of Ions*; Frumkin, A.N. și Petrii O.A., *Potentials of zero charge*; Damaskin B. B. și Kazarinov V. E., *The adsorption of organic molecules*, în *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, eds. J.O'M. Bockris, B. E. Conway and E. Yeager, Plenum Press, New York — London, vol. 1, 1980; Oniciu L., și Constantinescu, Elena, *Electrochimie și coroziune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982, sect. 2.2.3.

ELECTROSTRICȚIUNE, interacțiune ion-solvent, atunci cînd moleculele de solvent au structură asimetrică și posedă moment dipolar permanent. În acest caz interacțiunea dobîndește caracter electrostatic și moleculele de solvent sînt atrase și orientate de cîmpul ionului, care va ocupa o poziție centrală în solvatul astfel format (fig. 1). Macroscopic, e.

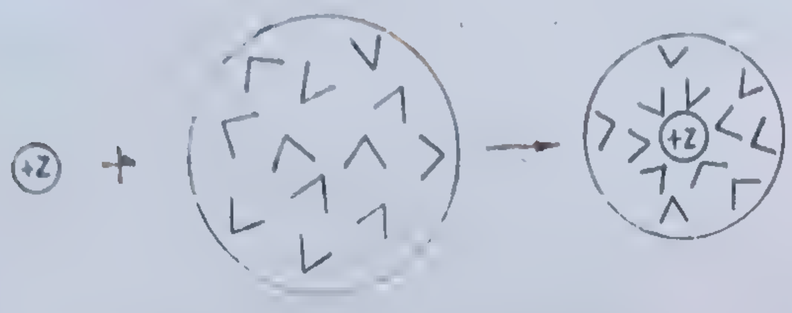


Fig. 1. Fenomenul de electrostricțiune. Solventul este apa, ale cărei molecule s-au simbolizat <.

cauzează contracția volumului total, observată aproape totdeauna la dizolvarea unui electrolit, de exemplu în apă. Din cauza e., coeficientul de compresibilitate al soluției (în solvent polar) este inferior coeficientului de compresibilitate al solventului pur.

ELECTROVALENȚĂ, mărime care indică numărul sarcinilor pozitive sau negative ale unui ion într-o combinație chimică. E. este determinată de numărul de electroni din stratul electronic exterior (de valență), cedați sau primiți de atomul unui element la formarea unei legături ionice între doi atomi (v. *Legătură ionică*). Elementele care au un număr mic de electroni (1, 2 sau 3) în plus față de configurația gazului nobil precedent din sistemul periodic au tendința de a pierde (ceda) acești electroni, formînd ioni pozitivi. Numărul electronilor cedați determină mărimea sarcinii pozitive a cationului format și reprezintă **e.** pozitivă. Este cazul metalelor alcaline (electrovalență + 1), alcalino-teroase (electrovalență + 2), aluminiului sau galiului (electrovalență + 3). Elementele cărora le lipsește un număr mic de electroni (1, 2 sau 3) pentru a realiza configurația electronică a gazului nobil următor din sistemul periodic au tendința de a accepta (primi) electroni, formînd ioni negativi. Numărul electronilor primiți determină mărimea sarcinii negative a anionului format și reprezintă **e.** negativă. Este cazul halogenilor (electrovalența −1), oxigenului și sulfului (electrovalența −2) sau azotului (electrovalența −3). Sin. *Valență ionică*

ELEKTRON, aliaje complexe de magneziu care au la bază aliajele binare cu aluminiu în sistemul Mg—Al, cu 94—95% Mg, pînă la 10,5 % Al și adaus de pînă la 4,5% Zn și pînă la 1,7% Mn, precum și mici cantități de siliciu și cupru. Structural aceste aliaje sînt constituite dintr-o soluție solidă (α) de magneziu în aluminiu, de tip cub cu fețe centrate. Pentru concentrații mai mari de 14% Mg (fig. 1) se intîlnește un eutectic ($\alpha + \beta$) și un domeniu strîmt de soluție solidă (β), constituit din compusul Al_3Mg_2; peste 38% Mg apare eutecticul ($\beta + \gamma$) apoi faza (γ) este formată din compusul Al_2Mg_3 și o soluție solidă (δ) de aluminiu în magneziu. Aliajele **e.** se întîlnesc sub diferite forme și denumiri variate și se împart în aliaje de turnare și aliaje de prelucrare. Topirea lor se face în atmosferă inertă sau sub zgură. În nici un caz topirea nu trebuie făcută în atmosferă de azot, deoarece azotul se dizolvă ușor în magneziu, și nici în vid, deoarece magneziul se volatilizează ușor. Aliajele **e.** sînt ușoare, *d* variind de la 1,77 (4% Al) la 1,81 (10 % Al), laminabile și dure, această proprietate nefiind depășită de nici un alt aliaj binar ultra-ușor. Spre deosebire de aliajele aluminiului, aceste aliaje sînt rezistente față de soluțiile alcaline și de acidul fluorhidric. Aliajele de tip **e.** se utilizează la fabricarea de cartere și de pistoane pentru motoarele cu explozie. Fiind foarte ușoare se întrebuințează în principal la construcții de avioane, automobile și vagoane.

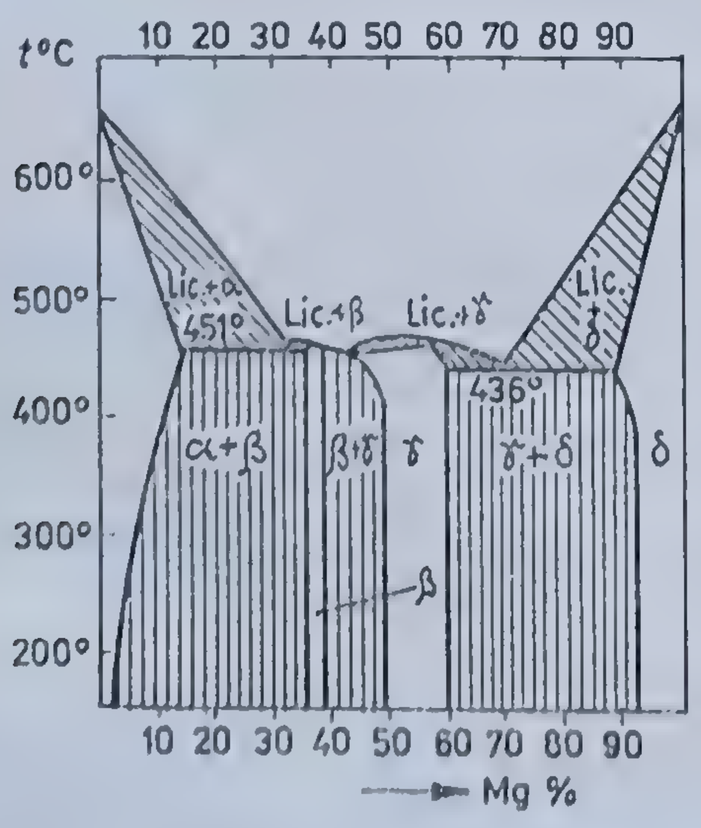


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului magneziu-aluminiu.

ELEMENT CHIMIC, substanță chimică pură, formată din atomi identici din punct de vedere chimic. Fiecare **e.c.** este caracterizat printr-un anumit *număr atomic, Z* (reprezentat prin numărul sarcinilor pozitive (protoni) din nucleul atomic și egal cu numărul de electroni din învelișul electronic) și printr-o *masă atomică*. Dacă numărul atomic este constant pentru fiecare **e.c.** masa atomică poate varia între anumite limite (v. *Izotopi*). Identitatea unui **e.c.** este determinată de natura nucleului său atomic (format din protoni și neutroni). Întrucît numărul combinațiilor posibile între protoni și neutroni cu formarea de nuclee atomice stabile este limitat și relativ mic (din cauza scăderii stabilității nucleului atomic pe măsura creșterii acumulării sarcinilor pozitive) numărul **e.c.** este și el limitat. Se cunosc în prezent cca 107 **e.c.**, dintre care cele cu numere atomice mari ($Z > 92$, dar și unele cu Z mai mic, de exemplu $Z = 43$) sînt radioactive și se dezintegrează spontan. În funcție de structura lor electronică, care se caracterizează printr-o anumită periodicitate, elementele pot fi clasificate cu ajutorul unui tabel cunoscut sub denumirea de *Sistemul periodic al elementelor* (v. *Sistemul periodic al elementelor*). Acesta redă relațiile de asemănare între **e.c.**

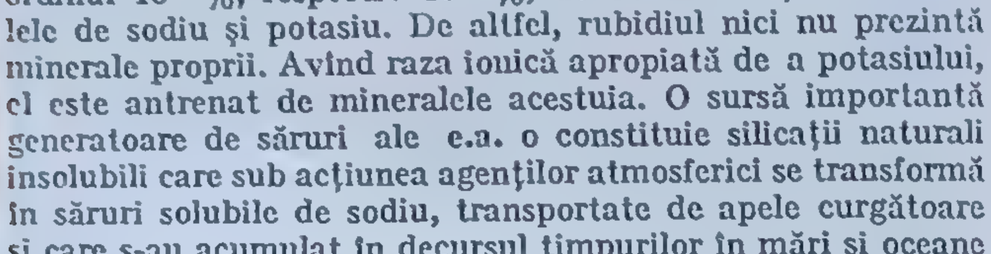
ELEMENT STANDARD v. **PILĂ (GALVANICĂ) ETALON**

ELEMENTE ALCALINE, elemente chimice situate în prima grupă principală, *IA*, a sistemului periodic și care cuprind: *litiul*, Li, *sodiul*, Na, *potasiul*, K, *rubidiul*, Rb, *cesiul*, Cs, și *franciul*, Fr. În sistemul periodic **e.a.** urmează după gazele rare și posedă un singur electron în învelișul cel mai exterior *ns*, după electronul distinctiv fiind elemente din blocul *s*. Structura stratului electronic exterior este $(n-1)s^2p^0ns^1$, cu excepția litiului $2s^1$. Denumirea de alcaline a fost atribuită datorită caracterului bazic, alcalin, al hidroxizilor acestor elemente și ea provine de la cuvîntul arab *al-Kalyum* care înseamnă cenușă, dat în antichitate produsului ce rămînea după arderea plantelor din care se extrăgea, în principal, carbonatul de potasiu (potasa). În jurul anului 1790, pe baza propunerilor lui Klaproth s-a conturat și denumirea principalelor alcaline. Astfel, de la denumirea de *potash* în limba engleză, *potasse* în limba franceză și *Kali*—termen arab folosit de germani pentru carbonatul de potasiu, s-a dat denumirea pentru elementul *Z* 19 de potasiu (Kali) iar prima literă a rămas simbol, K. La fel, de la termenul grecesc *natron* și echivalentul folosit în Anglia *soda* și în Franța *soude* pentru carbonatul de sodiu a rezultat denumirea elementului *Z* 11, sodiul (natriu), iar primele două litere de la natron au rămas simbolul, Na. Descoperit în silicați, principala sursă de extracție a sa, elementul *Z* 3 a fost denumit de Berzelius litiu, de la grecescul *lithos* care înseamnă piatră. Rubidiul și cesiul au fost printre primele elemente descoperite pe cale spectrală de către Bunsen și Kirchhoff și poartă denumiri în legătură cu liniile din

spectru. Astfel, denumirea de rubidiu vine de la latinescul *rubides* care înseamnă roşu-închis, şi se referă la cele două linii noi de culoare roşu-închis descoperite lîngă liniile spectrale ale potasiului. La fel, denumirea de ceslu derivă de la latinescul *caesius*, care înseamnă bolta albastră a cerului, reamintind alte două splendide linii albastre din spectrul elementului. F. Allison şi E. Murphy prezic în anul 1930 existenţa elementului cu Z 87 şi-i dau numele de *virginiu* în legătură cu statul Virginia. În anul 1938 H. Hulubei, pe baza spectrelor Roentgen efectuate asupra polucitului, comunică descoperirea elementului 87 şi-i propune numele de *Moldaviu*. Ulterior M. Perry stabileşte că elementul 87 se află într-una din familiile radioactive naturale ca produs filial în urma ramificării α la dezintegrarea actiniului şi îi dă numele de franciu, Fr. Din cauza reactivităţii chimice foarte mari, e.a. nu apar libere în natură, ci exclusiv sub formă de combinaţii, sodiul şi potasiul numărîndu-se printre cele mai răspîndite elemente: 2,64% respectiv 2,40%, constituind zăcăminte exploatabile de minerale, dintre care cele mai importante sînt:

$NaCl$ — *sarea gemă*;	KCl — *silvina*;
Na_3AlF_6 — *criolitul*	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — *carnalitul*
$NaNO_3$ — *salpetrul de Chile*;	KNO_3 — *salpetrul de potasiu*;
$Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ — *mirabilitul*;	$KAlSi_3O_8$ — *ortoclasul*

Rubidiul şi cesiul se găsesc răspîndite numai în cantităţi de ordinul 10^{-3}%, respectiv 10^{-5}%, de obicei însoţind mineralele de sodiu şi potasiu. De altfel, rubidiul nici nu prezintă minerale proprii. Avînd raza ionică apropiată de a potasiului, el este antrenat de mineralele acestuia. O sursă importantă generatoare de săruri ale e.a. o constituie silicaţii naturali insolubili care sub acţiunea agenţilor atmosferici se transformă în săruri solubile de sodiu, transportate de apele curgătoare şi care s-au acumulat în decursul timpurilor în mări şi oceane mai ales sub formă de clorură de sodiu. În decursul epocilor geologice, mările interioare au depus prin evaporare sărurile în ordinea solubilităţii lor crescînde, formînd zăcăminte de sare (saline) care în straturile superioare pot fi impurificate cu săruri de potasiu şi magneziu. În prezent, cele mai importante surse de NaCl se extrag din saline sau se obţin prin evaporarea apelor marine. Spre deosebire de sodiu, potasiul s-a concentrat de 40 de ori mai puţin în apele marine, în schimb el a rămas în sol, fiind adsorbit de coloizii prezenţi aici şi devenind un element indispensabil vieţii plantelor. Din acest motiv cenuşa acestora este bogată în carbonat de potasiu. Litiul este un component aproape permanent al unor ape minerale şi al apei de mare, precum şi al unor aluminosilicaţi, cum sînt: *spodumenul* $LiAl(SiO_3)_2$ şi *lepidolita* $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$. Cesiul de asemenea formează minerale proprii, dintre care cel mai important este *polucitul* $Cs(AlSi_2O_6) \cdot xH_2O$. Ultimul element din grupă, franciul, în exclusivitate radioactiv, rezultă în natură în mineralele de uraniu, prin dezintegrarea ^{227}Ac în concentraţii foarte mici, $1{,}34 \cdot 10^{-11}$ g Fr la 3 tone de uraniu:



În prezent el se prepară pe cale artificială prin iradierea toriului cu ioni de energii înalte, cunoscîndu-se 8 radio-izotopi toţi emiţători α-activi şi cu timpi de înjumătăţire mici.

Preparare

Industrial, e.a. se obţin prin electroliza clorurilor sau a hidroxizilor topiţi. Avînd potenţiale de oxidare standard ridicate, ele nu se pot obţine prin electroliza soluţiilor apoase a compuşilor lor, deoarece prin reacţii cu apa ar forma hidroxizii respectivi.

— *Electroliza clorurilor topite* se realizează la temperaturi cuprinse între 350 şi 800°C, în prezenţa altor halogenuri, în scopul scăderii punctului de topire, în celule de oţel căptuşite cu materiale refractare (fig. 1), cînd au loc următoarele reacţii:

$$MCl_n \rightleftharpoons M^{n+} + nCl^-$$

— la catod: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

— la anod: $nCl^- + ne^- \rightarrow n/2Cl_2$

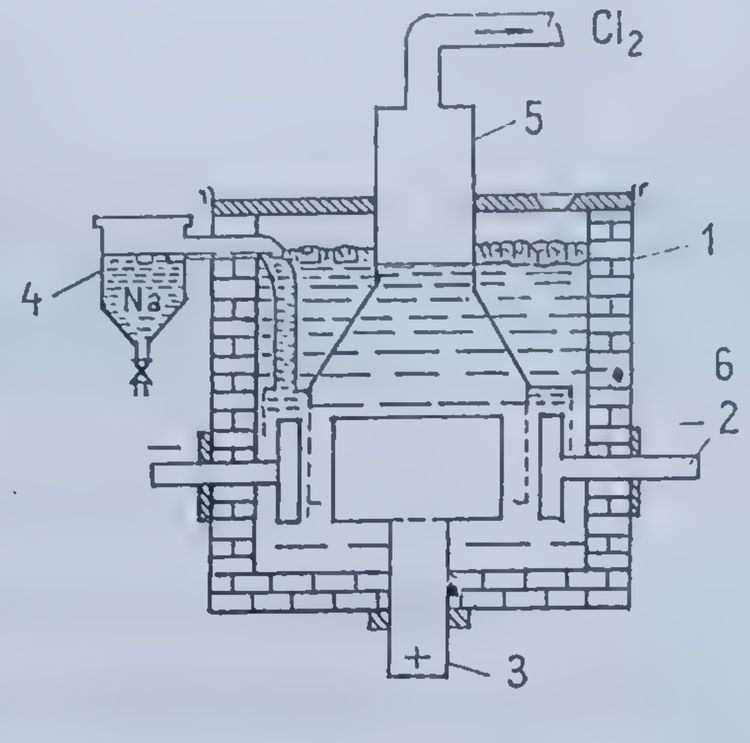


Fig. 1. Secţiune printr-o celulă de electroliză a NaCl topită: 1 — cuptor; 2 — catod; 3 — anod; 4 — recipient pentru sodiu; 5 — clopot de fier; 6 — diafragmă.

Spaţiul anodic este despărţit de cel catodic printr-o diafragmă circulară formată dintr-o sită metalică. Prin acest procedeu se obţine în special sodiul şi potasiul.

— *Electroliza hidroxizilor topiţi* se realizează într-o instalaţie formată dintr-un vas cilindric de fier introdus într-un cuptor la temperaturi între 270—450°C (fig. 2). Anodul este format

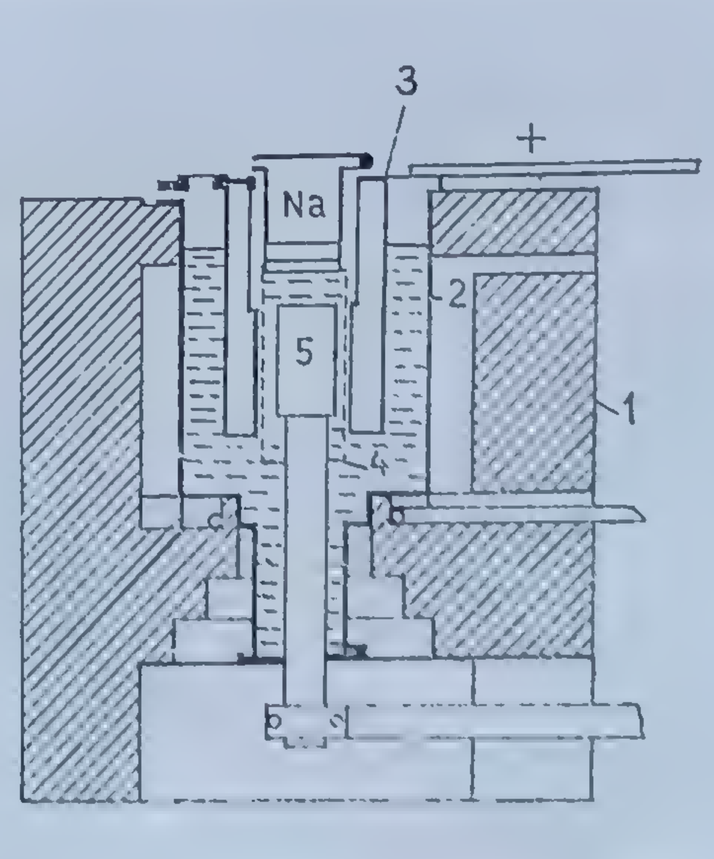


Fig. 2. Secţiune printr-o celulă de electroliză a NaOH topit:
1 — cuptor; 2 — cilindru de fontă; 3 — anod; 4 — sită circulară; 5 — catod.

dintr-un cilindru de nichel sau fier, în centrul căruia se află catodul de carbon sau fier, iar spațiul anodic este separat de cel catodic printr-o diafragmă metalică, o plasă de sîrmă montată în jurul catodului. Extragerea metalului se face pe baza reacțiilor:

$$2MOH \rightleftharpoons 2M^+ + 2OH^-$$

– la anod : $2OH^- - 2e^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O$

– la catod : $2M^+ + 2e^- \rightarrow 2M$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$$

La anod se degajă oxigen, iar la catod se depune metalul, reacția fiind însoțită și de degajare de hidrogen.

– *Reducerea metalotermică*. E.a., mai ales rubidiul și cesiul, se pot obține și prin reducerea metalotermică a unor compuși (hidroxizi, carbonați, halogenuri etc.), cu calciu, magneziu, fier, etc., la temperaturi cuprinse între 700 și 1200°C:

$$4MOH + 3Fe \rightarrow 4M + Fe_3O_4 + 2H_2; \quad M = Na, K$$

$$2MOH + 2Ca \rightarrow 2M + 2CaO + H_2; \quad M = Rb, Cs$$

$$2M_2CO_3 + 3Fe \rightarrow 4M + Fe_3O_4 + 2CO; \quad M = Na, K$$

$$M_2CO_3 + 2Mg \rightarrow 2M + 2MgO + CO; \quad M = Rb, Cs$$

$$2MCl + Ca \rightarrow 2M + CaCl_2$$

$$2Cs_2SO_4 + Zr \rightarrow 4Cs + Zr(SO_4)_3$$

– *Descompunerea termică* se utilizează mai ales pentru obținerea de e.a. pure. O serie de compuși ai lor, cum sînt: hidrurile, azidele, cianurile, hexacianoferații, se descompun la cald, separînd metal alcalin:

$$2MH \xrightarrow[\text{în vid}]{300...480^\circ C} 2M + H_2; \quad M = K, Rb, Cs$$

$$2MN_3 \xrightarrow{400...600^\circ C} 2M + 3N_2; \quad M = K, Rb, Cs$$

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4KCN + FeC_2 + N_2$$

$$4KCN \rightarrow 4K + 4C + 2N_2$$

Indiferent de modul de obținere, e.a. se purifică prin distilare în vid sau în atmosfera unui gaz inert.

Proprietăți fizice

E.a. constituie o grupă destul de omogenă, astfel că proprietățile lor fizice și chimice prezintă o variație regulată de la un element la altul, în funcție de numărul de ordine. E.a. au volumele atomice cele mai mari din perioada din care fac parte. Razele atomice și razele ionice, cu excepția litiului, de asemenea au valori mari și cresc în grupă de la litiu la cesiu (tabelul 1). În stare liberă cristalizează în rețea cubică centrată intern în care sînt prezente legături M—M a căror energie este relativ slabă și scade în grupă odată cu creșterea numărului atomic. Această labilitate relativă a legăturilor M—M influențează puternic proprietățile fizice ale e.a., în primul rînd duritatea, toate avînd duritatea sub 1 în scara Mohs, fapt care permite să fie tăiate cu cuțitul. Cel mai moale este cesiul, de consistența cerii, iar cel mai dur dintre ele litiul (0,6 în scara Mohs), dar mai moale decît talcul. E.a. sînt compresibile, putînd fi lucrate prin presare și laminare la rece, în particular litiul avînd proprietăți mecanice asemănătoare cu ale plumbului. În tăietură proaspătă culoa-

Tabelul 1

Principalele proprietăți fizice ale metalelor alcaline

	Li	Na	K	Rb	Cs
Masă atomică	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905
Volum atomic (cm^3/atom · g la 20°C)	13,00	23,70	45,40	55,80	71,06
Rază atomică (Å)	1,55	1,90	2,35	2,48	2,67
Rază ionică (Å), M^+	0,60	0,95	1,33	1,48	1,68
Potențial de ionizare, eV	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893
Potențial de electrod standard M^+/M în V	−3,045	−2,714	−2,925	−2,92	−2,923
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Densitate g/cm^3 (20°C)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Duritate (scara Mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Temp. de topire, °C	179,5	99,7	63,5	38,7	28,5
Temp. de fierbere, °C	1340	883	776	713	690
Cond. termică (Ag = 1)	0,16	0,33	0,23	—	—
Cond. electrică (Hg = 1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9
Susceptibilitate magnet. $\chi(1 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C)	0,50	0,51	paramagnetice 0,53	0,20	0,22
Culoare	← alb argintie →				(alb aurie)
Structură cristalină			cubic centrată		
Răspîndire în %	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 2

Solubilitatea sărurilor cu oxianioni ale metalelor alcaline, în g sare la 100 g sol., la 18...20°C

Oxianionul	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
CO_3^{2-}	1,8	18	53	f. ușor	f. ușor
PO_4^{3-}	0,04	11	f. ușor	—"—	—"—
ClO_3^-	75	50	7	5	5,9
ClO_4^-	38	65	1,5	0,8	1,2
SO_4^{2-}	26	18	10	32	64
NO_3^-	41	47	24	25	10

rea lor este alb-argintie, cu excepția cesiului, alb-aurie. În aer umed devin cenușii prin acoperirea cu un strat de oxid și carbonat, fapt pentru care se păstrează sub petrol, ulei de parafină, toluen etc. Sînt cele mai ușoare metale, cu densitatea sub 2 care în grupă crește de la litiu la cesiu. Primele trei e.a. avînd densități mai mici decît 1 plutesc la suprafața apei ; litiul, care este cel mai ușor metal (0,53), plutește chiar la suprafața petrolului. Temperaturile de topire și de fierbere scăzute situează e.a. printre metalele ușor fuzibile : 28,5°C (Cs) la 179,5°C (Li) și volatile 690°C (Cs) la 1340 °C (Li). Vaporii lor, în cea mai mare parte monoatomici, sînt intens și caracteristic coloraţi. De aceea, combinațiile volatile ale e.a. colorează puternic flacăra incoloră a unui bec de gaz :

Li	Na	K	Rb	Cs
Roșu-carmin	Galben-intens	Violet	Roz-violet	Violet-albăstrui

Această proprietate este utilizată în analiza calitativă pentru identificarea e.a. În cazul potasiului flacăra se privește printr-o sticlă albastră de cobalt, care absoarbe lumina galbenă a sodiului ce ar putea masca prezența potasiului. Conductibilitatea electrică și termică a e.a. este mare, în special la sodiu și potasiu, care urmează după argint, cupru, aluminiu, calciu și magneziu. Valorile susceptibilităților magnetice atestă proprietăți paramagnetice. Cu excepția gazelor rare, e.a. au cea mai mică electronegativitate dintre toate elementele : 0,7 (Cs) — 1,0 (Li), și tensiuni de ionizare mici care scad în grupă cu creșterea numărului atomic Z. De aceea, ele ionizează ușor, fiind cele mai tipice elemente metalice, neavînd capacitatea de a accepta electroni. Franciul și toți izotopii săi naturali și artificiali au proprietăți radioactive, cei mai importanți reprezentanți fiind ^{223}Fr ($T = 22$ min) natural și ^{212}Fr ($T = 23$ min) artificial. Potasiul și rubidiul au cîte un izotop radioactiv natural, cu timpii de înjumătățire mari : ^{40}K ($T = 1{,}3 \cdot 10^9$a) ; ^{87}Rb ($T = 1{,}15 \cdot 10^{10}$a). Dintre ei, ^{40}K prezintă interes deosebit deoarece, dezintegrîndu-se prin captură, trece în argon :

$$^{40}_{19}K + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

fapt pentru care în toate mineralele naturale de potasiu se găsește acumulat argon. De aceea, pe baza determinării argonului se poate stabili „vîrsta mineralelor". Metoda este cunoscută sub denumirea de *metoda argonului*. E.a. se dizolvă în amoniac lichid cu o culoare albastră-intensă, care, odată cu creșterea concentrației în metal, devine arămie. Aceste soluții sînt puțin stabile, descompunîndu-se încetul cu încetul în amidură MNH_2, cu degajare de hidrogen. Ele prezintă puternice proprietăți reducătoare. Prin dizolvarea în mercur metalic, e.a. formează aliaje numite amalgame, dintre care cele mai importante sînt cele de sodiu de tipul : $NaHg_4$, $NaHg_8$, $NaHg$, Na_3Hg, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2. E.a. formează aliaje valoroase și cu alte metale, cum ar fi : Mg—Li, Al—Li, Be—Li, Zn—Li, Ca—Li, Na—K, Na—Pb, Na—Sn, K—Ca, K—Pb, Rb—Na, Rb—Cs etc., cărora le mărește duritatea, plasticitatea sau rezistența mecanică, ele fiind utilizate în procesele metalurgice de dezoxidare, desulfurare, la prepararea metalelor etc.

Proprietăți chimice

Pierzînd cu ușurință electronul exterior spre a forma ioni electropozitivi, M^+, cu configurație de gaz rar și polarizabilitate mică, e.a. sînt cele mai reactive și electropozitive elemente cunoscute, această reactivitate crescînd în grupă de la litiu la cesiu. Formează combinații exclusiv în starea de oxidare (I) și ocupă în seria tensiunilor electrochimice primele locuri în ordinea : litiu, potasiu, rubidiu și cesiu, sodiul urmînd după bariu, stronțiu și calciu. Au caracter puternic reducător, la cald putînd reduce metalele din oxizi, halogenuri și alte combinații. De exemplu :

$$MO + 2Na = M + Na_2O\,;\ M = Be, Mg, Sr, Pb$$

$$MX_2 + 2Na = M + 2NaX;\ MX_2 = CaCl_2, CuI_2, VCl_2, MnX_2$$

$$K_2[MF_6] + 4Na = M + 2KF + 4NaF;\ M = Ti, Zr, Hf$$

$$K_2[MF_7] + 5\,Na = M + 2\,KF + 5\,NaF\,;\ M = Nb, Ta$$

Caracterul reducător al e.a. este bine ilustrat și de reacția lor cu apa, cînd rezultă hidroxid și se degajă hidrogen :

$$M + H_2O \rightarrow MOH + 1/2\,H_2$$

Reactivitatea crescînd cu numărul atomic, se observă că pe cînd reacția litiului cu apa este puțin energică, a sodiului este atît de energică încît căldura degajată topește metalul care plutește la suprafața apei. La următoarele elemente această reacție este din ce în ce mai energică. Cu alcoolii, e.a. reacționează asemănător cu apa, formînd alcoxizi și degajînd hidrogen :

$$M + ROH \rightarrow ROM + 1/2\,H_2$$

Încălzite în aer uscat sau în oxigen, e.a. reacționează diferit : pe cînd litiul mai întîi se topește, apoi arde trecînd în peroxid, Li_2O_2, sodiul se aprinde trecînd în peroxid Na_2O_2, potasiul se aprinde formînd superoxid KO_2. Rubidiul și cesiul se aprind spontan în aer la temperatura camerii trecînd tot în superoxizi RbO_2, CsO_2. La cald, e.a. se combină cu hidrogenul între 350...400°C, cu excepția litiului, care se combină numai la 600...700°C, rezultînd hidruri ionice de tipul MH în care hidrogenul este tot negativ H^-. În atmosferă de fluor sau clor, la temperatura camerii, e.a. se aprind și ard cu flacără vie trecînd în halogenurile corespunzătoare. În brom lichid, la temperatura camerei, pe cînd litiul și sodiul reacționează numai la suprafață, restul e.a. se combină cu explozie. Cu iodul se combină violent numai la cald. Conform regulii generale, după care primul element al grupei principale se aseamănă cu al doilea în diagonală din grupa următoare, litiul are numeroase proprietăți foarte apropiate de ale

magneziului. Comportarea se datorește în primul rînd razelor atomice ale celor două elemente care au valori apropiate.

Li	Be
1,55 ↘	1,2
Na	Mg
1,90	1,60

Asemănîndu-se cu magneziul, litiul este mai puțin reactiv decît celelalte elemente din grupă, fiind singurul metal alcalin ce reacționează direct cu azotul molecular, chiar la 25°C, și formînd cu siliciul Li_3N, respectiv Li_6Si_2. Prin încălzire cu cărbune, litiul formează și o acetilură de tip Li_2C_2, spre deosebire de omologii săi din grupă ale căror acetiluri se obțin prin încălzire în atmosferă de acetilenă. La cald, **e.a.** se combină cu fosforul, arsenul și stibiul, formînd fosfuri M_3P, arseniuri M_3As respectiv stibiuri M_3Sb. Litiul, sodiul și potasiul se aprind în contact cu sulful topit, rubidiul și cesiul reacționînd numai cu vaporii de sulf rezultînd în toate cazurile sulfuri M_2S. Topite în atmosferă de amoniac, **e.a.** formează amidură și degajă hidrogen:

$$M + NH_3 \rightarrow MNH_2 + 1/2\,H_2$$

iar în atmosferă de fosfină sau arsină trec în fosfuri M_3P, respectiv arseniuri M_3As.

Proprietăți fiziologice

Ionii **e.a.** joacă un rol important în procesele fiziologice, cei de sodiu și potasiu fiind indispensabili pentru viața celulelor vii. În organismele animale predomină sodiul care este cationul principal al lichidelor interstițiale, pe cînd *potasiul* este principalul cation al țesuturilor. În organismul animal ionii de potasiu au o acțiune antagonistă celor de sodiu, pe cînd ionii de sodiu intervin în excitabilitatea și contractibilitatea mușchilor, ionii de potasiu inhibă activitatea musculară, avînd totodată o acțiune diuretică, opusă celei hidratante a sărurilor de sodiu. În plante, predomină potasiul, acestea absorbind în jur de 5 kg la hectar. Din această cauză, pentru completarea rezervelor din sol este necesar adaosul de îngrășăminte potasice. În doze mici, sărurile de litiu au acțiune terapeutică datorată proprietăților diuretice și a capacității de a dizolva acidul uric, de aceea unele săruri (carbonat, salicilat, citrat) se folosesc în medicină la tratamentul artritei. În acest scop se utilizează și acțiunea terapeutică a unor ape minerale cu conținut de săruri de litiu. În doze mari el este toxic pentru organismele animale.

Întrebuințări

În tehnică, litiul se întrebuințează mai ales pentru obținerea unor aliaje cu rezistență mecanică sporită, sau ca agent de rafinare în metalurgie pentru îndepărtarea gazelor (hidrogen, oxigen, azot) sau a unor impurități (carbon, fosfor, arsen). Astfel, el este un component valoros al aliajelor de aluminiu, cărora le mărește rezistența mecanică, a celor de plumb—calciu—sodiu utilizate ca metal de legare cărora le mărește duritatea, rezistența la deformare și le micșorează coeficientul de frecare. De asemenea, litiul mărește rezistența la coroziune a aliajelor de aluminiu—zinc, plasticitatea și conductivitatea aliajelor de cupru și asigură desulfurarea nichelului. Litiul se mai utilizează pentru îndepărtarea azotului din gazele rare și drept catalizator în procesele de polimerizare a izoprenului. Compușii săi se utilizează la fabricarea sticlei, a glazurilor pentru porțelan, a săpunurilor, a lubrefianților, în industria farmaceutică. Hidrura de litiu și aluminiu este un excelent reactiv utilizat în sinteza organică. Sodiul se utilizează în metalurgie la obținerea aliajelor de antifricțiune pe bază de plumb, la obținerea unor metale prin reducerea metalotermică a unor compuși, la confecționarea lămpilor monocromatice cu vapori de sodiu ca lichid de răcire în reactorii nucleari, agent reducător în chimia organică sub formă de amalgam de mercur, la sinteza unor compuși cum sînt: cianura, amidura, peroxidul de sodiu și altele. Sărurile sînt importante surse de materii prime, în special clorura de sodiu, sau sînt produse cu o largă utilizare în tehnică și economie, pe primul loc situîndu-se hidroxidul și carbonatul de sodiu. Potasiul, din cauza prețului mai ridicat, are utilizări mai limitate. Se utilizează ca reducător în metalotermie, la obținerea unor aliaje de plumb pentru lagăre, la construirea celulelor fotoelectrice etc. Sărurile sale au o importanță mult mai mare în special ca îngrășăminte în agricultură. Rubidiul și cesiul de asemenea au întrebuințări limitate din cauza costurilor foarte ridicate. Ele se utilizează la elaborarea unor aliaje cu sodiu, potasiu și stibiu, iar Rb_3Sb și Cs_3Sb la fabricarea unor celule fotoelectrice sau în calitate de semiconductori.

Combinații

Majoritatea combinațiilor **e.a.** sînt ionice, cu excepția celor metalorganice care pot forma în mică proporție și legături covalente.

— *Hidrurile alcaline*, MH, sînt substanțe solide, incolore, cristalizate în rețea cubică de tip NaCl, a căror stabilitate termică scade cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului. Prin încălzire se descompun înainte de a se topi numai hidrura de litiu, cea mai stabilă se topește fără descompunere. Topite disociază în ioni de M^+ și H^- iar la electroliză separă la catod metal și la anod degajă hidrogen. Insolubile în solvenți inerți, reacționează energic cu apa, alcoolii și amoniacul, formînd hidroxizi, alcoxizi, respectiv amiduri cu degajare de hidrogen. Se aprind spontan în fluor sau clor, iar cu azotul reacționează la cald numai hidrura de litiu, formînd Li_3N. Se situează printre cei mai activi agenți reducători. Se utilizează în sintezele organice, mai ales hidrura de sodiu, și ca agenți reducători energici. Se obțin prin sinteză directă din elemente la temperaturi determinate.

— *Oxizii alcalini*, M_2O, substanțe solide cristalizate în rețele cubice de tip antifluorină, cu excepția oxidului de litiu care prezintă o rețea stratificată de tip anti-CdI_2, sînt colorați de la alb (Li_2O, Na_2O) la alb-gălbui (K_2O), galben-portocaliu (Rb_2O), pînă la roșu-portocaliu (Cs_2O). Se numără printre substanțele stabile termodinamic, această proprietate scăzînd în grupă cu creșterea numărului atomic al metalului. Prin încălzire la 400°C trec în peroxizi, iar oxidul de sodiu sublimează la 1247°C. Spre deosebire de oxidul de litiu, puțin sensibil la acțiunea apei, ceilalți oxizi alcalini reacționează energic cu apa transformîndu-se în hidroxizi. Absorb energic dioxidul de carbon și amoniacul rezultînd carbonați, respectiv amiduri. Spre deosebire de oxidul de litiu care se obține prin arderea metalului în aer, restul oxizilor alcalini rezultă prin reducerea peroxizilor, a hidroxizilor, a azotaților sau a azotiților cu metalul alcalin corespunzător la cald.

— *Peroxizii alcalini*, M_2O_2, substanțe pulverulente sau microcristaline cubice, colorate în galben, cu excepția Li_2O_2 alb-incolor; încălziți între 198—795°C se descompun în oxizi cu degajare de oxigen. Sub acțiunea apei la rece trec în hidroxizi cu degajare de oxigen, iar cu acizii minerali formează apă oxigenată și sărurile corespunzătoare. De mult interes se bucură proprietatea lor de a reacționa cu dioxidul de carbon cu degajare de oxigen:

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 1/2O_2$$

Pe baza acestei reacții, peroxizii alcalini se utilizează la primenirea aerului în încăperi închise, aparate izolante etc. Cu excepția litiului se obțin direct din elemente, respectiv prin arderea **e.a.** în oxigen sau prin acțiunea unui curent de oxigen asupra soluțiilor de **e.a.** în amoniac lichid la —50°C.

— *Superoxizii alcalini*, MO_2, substanțe colorate în galben (KO_2) sau galben-portocaliu (RbO_2, CsO_2), cu p.t. 280...600°C, au caracter puternic oxidant, putînd reacționa energic cu carbonul, monoxidul de carbon, substanțele organice și

altele. Sub acțiunea apei formează hidroxid, apă oxigenată și degajă oxigen:

$$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$$

Absorb dioxidul de carbon trecînd în carbonați cu degajare de oxigen:

$$2MO_2 + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 3/2O_2$$

Această reacție se află de asemenea la baza surselor de oxigen în aparatele izolante, nave etc. Se obțin prin tratarea peroxizilor alcalini cu oxigen la 300 atmosfere și la temperaturi de 500°C.

— *Hidroxizii alcalini*, MOH, sînt substanțe albe, opace, foarte higroscopice, cristaline, cu rețele ionice constituite din ioni de M^+ și OH^-. Dintre ei, hidroxidul de litiu, LiOH, prezintă rețea tetragonală stratificată, în care fiecare ion de litiu este înconjurat de patru ioni OH^-. Dacă în LiOH anhidru nu există legături de hidrogen, în hidratul $LiOH \cdot H_2O$, acestea sînt prezente între straturi. Hidroxizii de sodiu și rubidiu sînt dimorfi. La temperatura ordinară cristalizează în rețele ortorombice stabile de tip Tl, iar în apropierea punctelor de topire, structura lor devine cubică de tip NaCl. Hidroxidul de cesiu prezintă o singură structură și anume cubică de tip CsCl. Hidroxizii alcalini sînt bazele cele mai puternice, acest caracter crescînd în grupă de la litiu la cesiu. Ușor solubili în apă și alcool, cu mare degajare de căldură, absorb dioxidul de carbon din aer carbonatîndu-se. Deosebit de stabili termic, în topituri sînt total disociați în ioni de M^+ și OH^-, iar la temperaturi ridicate se volatilizează. Hidroxidul de litiu se deosebește în unele privințe de omologii săi, asemănîndu-se cu hidroxidul de magneziu. Hidroxizii alcalini sînt caustici și atacă pielea, hîrtia și țesăturile textile. Sînt materii prime deosebit de valoroase, cu largi aplicații în întreaga economie. Hidroxidul de sodiu (soda caustică) are cea mai mare utilizare, folosindu-se în cantități enorme în industria aluminei, la fabricarea săpunului, hîrtiei, celulozei, mătăsii artificiale, coloranților etc. Hidroxidul de potasiu de asemenea are largi utilizări la fabricarea săpunurilor moi, a permanganatului de potasiu, în acumulatorii alcalini etc. Industrial se obțin prin procedeul electrolitic cu catod de mercur, folosind soluții concentrate de cloruri sau prin reacții de dublu schimb între o sare a unui metal alcalin (M_2CO_3, M_2SO_4) și un hidroxid alcalino-pămîntos ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). Un caz particular este cel al caustificării, prin care se obține hidroxid de sodiu pe baza reacției dintre carbonatul de sodiu și laptele de var:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$$

— *Halogenurile alcaline*, MX, sînt substanțe alb-incolore ionice tipice, cu structură cubică de tipul NaCl cu excepția: RbCl, CsCl, CsBr și CsI, care prezintă rețea cubică centrată intern de tipul CsCl, foarte solubile în apă, în afară de LiF, și NaF mai greu solubile; nu formează cristalohidrați. Toate fluorurile și iodurile, o parte din cloruri (LiCl, CsCl) și bromuri (LiBr, KBr, CsBr) sînt solubile în alcool. Fluorura de potasiu, clorurile de litiu și cesiu, bromurile de litiu și potasiu și iodura de litiu sînt delicvescente. Încălzite la temperaturi cuprinse între 236°C(LiCl) și 980°C (NaF) se topesc, iar clorurile de potasiu și cesiu sublimează la 1500°C, respectiv 1290°C. Dintre halogenurile alcaline cea mai mare importanță o are clorura de sodiu, materie primă pentru industria chimică la fabricarea produselor clorosodice (clor, acid clorhidric, hidroxid, carbonat și sulfat de sodiu etc.) și pentru alte ramuri industriale. Urmează ca importanță clorura de potasiu, utilizată la fabricarea îngrășămintelor pentru agricultură, a criolitei etc. Halogenurile de sodiu și potasiu se extrag din depozite naturale. Celelalte halogenuri se prepară din carbonați sau hidroxizi prin tratare cu hidracizi corespunzători.

— *Săruri ale oxoacizilor.* Cele mai multe săruri ale e.a. cu oxoacizii sînt albe-incolore, cu excepția celor care au anionul colorat și ușor solubile în apă, cînd au tendința de a forma cationi hidratați. Proprietatea aceasta este cu atît mai intensă cu cît raza ionilor alcalini este mai mică. De aceea, multe săruri de sodiu cristalizează cu un număr mare de molecule de apă. De exemplu:

$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O;\quad Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O;\quad Na_2B_2O_7 \cdot 10\,H_2O;$$

$$Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O;\quad Na_3AsO_4 \cdot 12\,H_2O;\quad Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$$

În măsură mai mică formează hidrați compușii de litiu, potasiu, iar cei de rubidiu și cesiu sînt anhidri:

$$Li_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O;\ Li_2CrO_4 \cdot 2\,H_2O;\ LiMnO_4 \cdot 3\,H_2O$$

$$K_2B_4O_7 \cdot 8\,H_2O;\ K_2CO_3 \cdot 2\,H_2O;\ K_4P_2O_7 \cdot 3\,H_2O$$

Solubilitatea sărurilor de litiu se aseamănă mai mult cu a celor de magneziu, litiul posedînd mai mult săruri greu solubile (Li_2CO_3, $LiPO_4$ ca de altfel LiF dintre halogenuri). Printre sărurile greu solubile ale celorlalte e.a. se află percloratii $MClO_4$ de potasiu, cesiu și rubidiu, hexacloroplatinatul de sodiu $[Na(H_2O)_3]_2[PtCl_6]$, hexanitrobismutații de argint cu rubidiu sau cesiu $M_2Ag[Bi(NO_2)_6]$, tetrafenilboranții $M[B(C_6H_5)_4]$ de potasiu, rubidiu sau cesiu, acetatul de uranil cu zinc și sodiu: $NaZn[(UO_2)_3(CH_3COO)_6] \cdot 6\,H_2O$, dipicrilamina de potasiu, $KC_{12}H_4N_7O_{12}$ și altele. Sărurile e.a. cu acizii slabi (CH_3COO^-, CO_3^{2-}, CN^-, HS^-, PO_4^{3-}) în soluții apoase hidrolizează cu reacție alcalină. De exemplu:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

$$Na_3PO_4 + HOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$

E.a. formează compuși metalorganici ionici de tipul MR, unde $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5, cu excepția celor de litiu cu caracter covalent și proprietatea accentuată de polimerizare $(LiR)_n$, unde $n = 4,6$. Acestea sînt substanțe solide, nevolatile, ce se topesc fără descompunere între 100—200°C. Spre deosebire de compușii de litiu, solubili în solvenți inerți și chiar în hidrocarburi, derivații celorlalte e.a. sînt greu solubili în solvenți organici. Avînd reactivitatea chimică mare, proprietate ce crește în grupă de sus în jos, reacționează energic cu apa, cu oxigenul, dioxidul de carbon și majoritatea substanțelor organice, în aer fiind autoinflamabile. Sub acțiunea hidrogenului molecular pun în libertate hidrocarbura respectivă, iar halogenii și acizii halogenați rup legăturile M—C. Derivații de litiu și sodiu se utilizează ca agenți puternici de alchilare și arilare. În general, din cauza configurației stabile de gaz rar ai ionilor pe care-i formează, a razelor mari și a slabei polarizabilități, e.a. au o capacitate redusă de a forma combinații complexe, această capacitate scăzînd de la litiu la cesiu. Pînă nu de mult, se cunoșteau relativ puține exemple de complecși relativ stabili ai e.a. cu aminoacizi, uree, fenantrolină etc., precum și unii chelați cu benzoilacetona sau cu salicilaldehida cu coordinare tetraedrică (fig. 3) sau octaedrică (fig. 4). După anul 1967, odată cu descoperirea criptaților de către Pederson, s-a stabilit că și e.a. pot forma astfel de compuși cu liganzi polieterici macrociclici (fig. 5) sau macropoliciclici (fig. 6), complecși deosebit de stabili și selectivi.

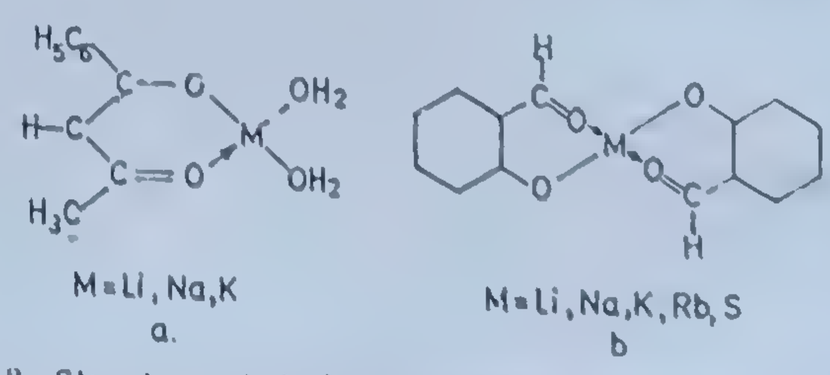
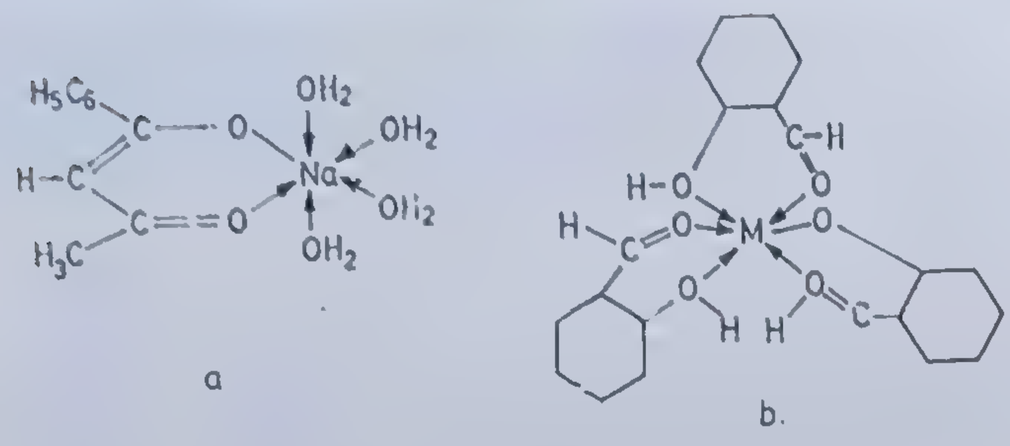


Fig. 3. Structura chelaților de elemente alcaline cu benzilacetona (*a*) și salicilaldehida (*b*), cu coordinare tetraedrică.



a b.

Fig. 4. Structura chelaților de elemente alcaline cu benzoilacetona (*a*) și salicilaldehida (*b*), cu coordinare octaedrică.

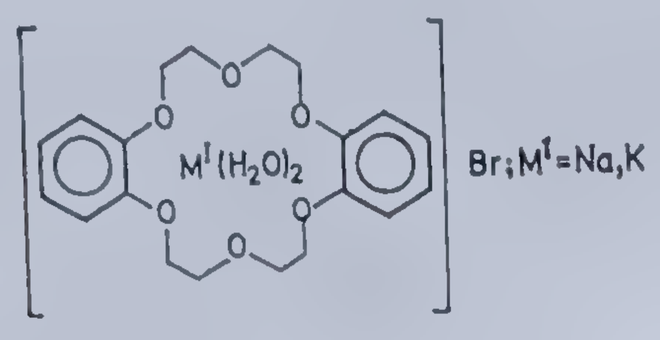


Fig. 5. Criptați cu liganzi macrociclici.

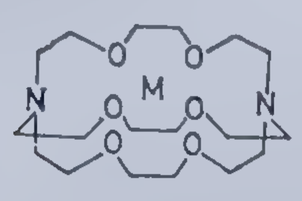


Fig. 6. Criptați cu liganzi macropoliciclici

Sin. *Metale alcaline.*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1978; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984; Marcu, Gh., ș.a. *Chimia anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

ELEMENTE ALCALINO-PĂMÎNTOASE, elemente chimice situate în grupa a doua principală, IIA, a sistemului periodic și care cuprind: *beriliul*, Be, *magneziul*, Mg, *calciul*, Ca, *stronțiul*, Sr, *bariul*, Ba, și *radiul*, Ra. În sistemul periodic urmează după elementele alcaline și posedă doi electroni în învelișul cel mai exterior *ns*, după electronul distinctiv fiind elemente din blocul *s*. Structura stratului electronic exterior este $(n-1)s^2p^6ns^2$, cu excepția beriliului $2s^3$. Denumirea lor provine de la e.a.-p. propriu-zise (Ca, Sr, Ba), cu proprietăți care le apropie atît de metalele alcaline cît și de „pămînturi" — cum erau cunoscute în trecut elementele din grupa IIIA, în special aluminiul. La început, beriliul s-a numit *gluciniu*, de la grecescul *glykys*, care înseamnă dulce, referitor la sărurile sale care au această calitate. Ulterior, Wöhler (1828) i-a dat numele de beriliu, după numele mineralului din care s-a izolat. Elementului cu Z 12 i s-a spus mai întîi *magnium* de către Davy, apoi Klaproth l-a numit *magnesium*, care provine de la Magnesia — un orășel în Asia Mică. Denumirea elementului cu Z 20, calciu, provine de la latinescul *calce*, care înseamnă piatră (piatra de var), a stronțiului provine de la satul Stronțian din Scoția unde a fost descoperit, iar bariul de la grecescul *barus* care înseamnă greu. Ultimul element din grupă, descoperit de Pierre și Marie Curie (1898), a fost denumit radiu din cauza emisiei de radiații radioactive puternice (lat. *radius* = rază). Din cauza reactivității mari nu apar libere în natură, ci numai sub formă de combinații, mai ales sub formă de carbonați, sulfați și silicați. Dintre ele, cel mai răspîndit în scoarța terestră este calciul (3,50%), al cincilea dintre toate elementele, și magneziul (2,35%), pe locul al optulea:

$CaCO_3$ — *calcar, piatră de var*, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ — *dolomită aragonită* etc.;

$Ca_5[(PO_4)_3F]$ — *apatită*; $MgCO_3$ — *magnezită*;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — *gips*; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — *epsomit*;

CaF_2 — *fluorină*; $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ — *carnalită*;

$Ca_3(Si_3O_9)$ — *wollastonit*; $4SiO_2 \cdot 6MgO \cdot 4H_2O$ — *serpentină*;

$Ca(Al_2Si_2O_8)$ — *anortit*; $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$ — *talc*.

Sărurile de calciu și magneziu se concentrează și în apele naturale și minerale, mai ales sub formă de *hidrogenocarbonați*. Următoarele elemente în ordinea răspîndirii în scoarța terestră sînt: bariul (0,5%) și stronțiul (0,035%), sub formă de carbonați ($BaCO_3$ — *witherit*, $SrCO_3$ — *stronțianită*) și sulfați ($BaSO_4$ — *baritină*, $SrSO_4$ — *celestină*). Beriliul este un element rar, răspîndit în proporție de $6{,}0 \cdot 10^{-4}$% sub formă de aluminați ($BeAl_2O_4$ — *crisoberil*) și aluminosilicați ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$ — *beril*). Radiul se întîlnește în toate minereurile de uraniu, *pechblenda* — U_3O_8 fiind principala sursă de obținere a sa, din care se extrag circa 200 mg Ra/t de uraniu. Abundența radiului în scoarța terestră este de numai $7{,}0 \cdot 10^{-12}$%, iar în apele oceanelor și mărilor de circa 10^{-13} g Ra/l.

Preparare

E.a.-p. se obțin în special prin electroliza halogenurilor anhidre, topite în amestec cu o halogenură alcalină sau alcalino-pămîntoasă. De exemplu, beriliul se obține prin electroliza unei topituri formată din clorură de beriliu în amestec cu clorură de sodiu, în atmosferă de argon, cu catod de mercur, după care amalgamul de beriliu se descompune prin distilare în vid. Magneziul rezultă și prin electroliza carnalitei deshidratate sau a unui amestec de clorură de magneziu cu clorură de sodiu, la 700°C, folosind anozi de grafit și catozi de fier. Calciul și stronțiul se prepară în mod asemănător prin electroliza topiturilor respective. O altă cale importantă de obținere a e.a.-p. este reducerea la temperatură ridicată a oxizilor, halogenurilor sau altor combinații cu sodiu, magneziu, aluminiu sau siliciu. De exemplu:

$$2MgO + Si \rightarrow 2Mg + SiO_2$$

$$3BaO + 2Al \rightarrow 3Ba + Al_2O_3$$

$$BeCl_2 + 2Na \rightarrow Be + 2NaCl$$

$$3CaCl_2 + 2Al \rightarrow 3Ca + 2AlCl_3$$

Radiul rezultă ca subprodus al industriei uraniului. După dezagregarea și prelucrarea minereurilor se izolează sub formă de clorură. Pentru obținerea radiului metalic se electrolizează o soluție apoasă de clorură de radiu cu catod de mercur și anod de platină.

Proprietăți fizice

Dintre e.a.-p., numai calciul, stronțiul, bariul și radiul formează o grupă omogenă de elemente, ale căror proprietăți fizico-chimice prezintă o variație regulată în funcție de numărul atomic.

E. a.-p. au volumele și razele atomice mari, în perioade urmînd imediat după elementele alcaline, cu excepția beriliului la care acestea scad mult. Din cauza atracției electronilor planetari de către sarcina nucleară pozitivă, e.a.-p., în comparație cu elementele alcaline, au razele ionice mult mai mici (tabelul 1).

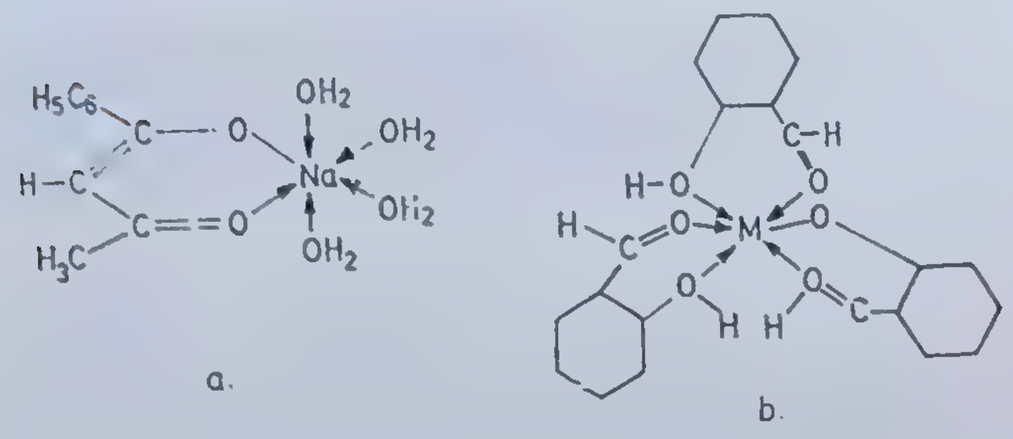


Fig. 4. Structura chelaților de elemente alcaline cu benzoilacetona (*a*) și salicilaldehida (*b*), cu coordinare octaedrică.

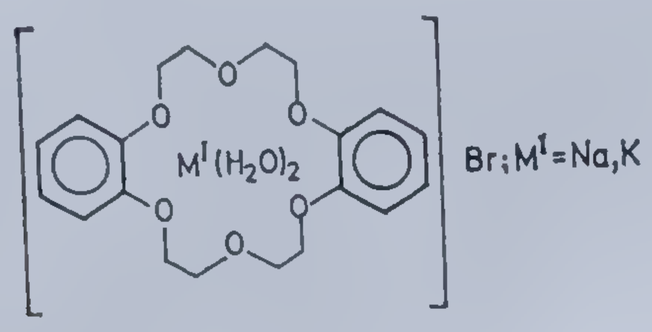


Fig. 5. Criptați cu liganzi macrociclici.

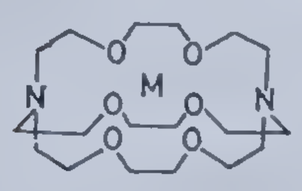


Fig. 6. Criptați cu liganzi macropoliciclici

Sin. *Metale alcaline.*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1978; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984; Marcu, Gh., ș.a. *Chimia anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

ELEMENTE ALCALINO-PĂMÎNTOASE, elemente chimice situate în grupa a doua principală, IIA, a sistemului periodic și care cuprind: *beriliul*, Be, *magneziul*, Mg, *calciul*, Ca, *stronțiul*, Sr, *bariul*, Ba, și *radiul*, Ra. În sistemul periodic urmează după elementele alcaline și posedă doi electroni în învelișul cel mai exterior *ns*, după electronul distinctiv fiind elemente din blocul *s*. Structura stratului electronic exterior este $(n-1)s^2p^6ns^2$, cu excepția beriliului $2s^2$. Denumirea lor provine de la e.a.-p. propriu-zise (Ca, Sr, Ba), cu proprietăți care le apropie atît de metalele alcaline cît și de „pămînturi" — cum erau cunoscute în trecut elementele din grupa IIIA, în special aluminiul. La început, beriliul s-a numit *gluciniu*, de la grecescul *glykys*, care înseamnă dulce, referitor la sărurile sale care au această calitate. Ulterior, Wöhler (1828) i-a dat numele de beriliu, după numele mineralului din care s-a izolat. Elementului cu Z 12 i s-a spus mai întîi *magnium* de către Davy, apoi Klaproth l-a numit *magnesium*, care provine de la Magnesia — un orășel în Asia Mică. Denumirea elementului cu Z 20, calciu, provine de la latinescul *calce*, care înseamnă piatră (piatra de var), a stronțiului provine de la satul Stronțian din Scoția unde a fost descoperit, iar bariul de la grecescul *barus* care înseamnă greu. Ultimul element din grupă, descoperit de Pierre și Marie Curie (1898), a fost denumit radiu din cauza emisiei de radiații radioactive puternice (lat. *radius* = rază). Din cauza reactivității mari nu apar libere în natură, ci numai sub formă de combinații, mai ales sub formă de carbonați, sulfați și silicați. Dintre ele, cel mai răspîndit în scoarța terestră este calciul (3,50%), al cincilea dintre toate elementele, și magneziul (2,35%), pe locul al optulea:

$CaCO_3$ — *calcar, piatră de var,* $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ — *dolomită aragonită* etc.;

$Ca_5[(PO_4)_3F]$ — *apatită;* $MgCO_3$ — *magnezită;*

$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ — *gips;* $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ — *epsomit;*

CaF_2 — *fluorină;* $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,H_2O$ — *carnalită;*

$Ca_3(Si_3O_9)$ — *wollastonit;* $4\,SiO_2 \cdot 6\,MgO \cdot 4\,H_2O$ — *serpentină;*

$Ca(Al_2Si_2O_8)$ — *anortit;* $4\,SiO_2 \cdot 3\,MgO \cdot H_2O$ — *talc.*

Sărurile de calciu și magneziu se concentrează și în apele naturale și minerale, mai ales sub formă de *hidrogenocarbonați.* Următoarele elemente în ordinea răspîndirii în scoarța terestră sînt: bariul (0,5%) și stronțiul (0,035%), sub formă de carbonați ($BaCO_3$ — *witherit,* $SrCO_3$ — *stronțianită*) și sulfați ($BaSO_4$ — *barilină,* $SrSO_4$ — *celestină*). Beriliul este un element rar, răspîndit în proporție de $6{,}0 \cdot 10^{-4}$% sub formă de aluminați ($BeAl_2O_4$ — *crisoberil*) și aluminosilicați ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$ — *beril*). Radiul se întîlnește în toate minereurile de uraniu, *pechblenda* — U_3O_8 fiind principala sursă de obținere a sa, din care se extrag circa 200 mg Ra/t de uraniu. Abundența radiului în scoarța terestră este de numai $7{,}0 \cdot 10^{-12}$%, iar în apele oceanelor și mărilor de circa 10^{-13} g Ra/l.

Preparare

E.a.-p. se obțin în special prin electroliza halogenurilor anhidre, topite în amestec cu o halogenură alcalină sau alcalino-pămîntoasă. De exemplu, beriliul se obține prin electroliza unei topituri formată din clorură de beriliu în amestec cu clorură de sodiu, în atmosferă de argon, cu catod de mercur, după care amalgamul de beriliu se descompune prin distilare în vid. Magneziul rezultă și prin electroliza carnalitei deshidratate sau a unui amestec de clorură de magneziu cu clorură de sodiu, la 700°C, folosind anozi de grafit și catozi de fier. Calciul și stronțiul se prepară în mod asemănător prin electroliza topiturilor respective. O altă cale importantă de obținere a **e.a.-p.** este reducerea la temperatură ridicată a oxizilor, halogenurilor sau altor combinații cu sodiu, magneziu, aluminiu sau siliciu. De exemplu:

$$2\,MgO + Si \rightarrow 2\,Mg + SiO_2$$

$$3\,BaO + 2\,Al \rightarrow 3\,Ba + Al_2O_3$$

$$BeCl_2 + 2\,Na \rightarrow Be + 2\,NaCl$$

$$3\,CaCl_2 + 2\,Al \rightarrow 3\,Ca + 2\,AlCl_3$$

Radiul rezultă ca subprodus al industriei uraniului. După dezagregarea și prelucrarea minereurilor se izolează sub formă de clorură. Pentru obținerea radiului metalic se electrolizează o soluție apoasă de clorură de radiu cu catod de mercur și anod de platină.

Proprietăți fizice

Dintre e.a.-p., numai calciul, stronțiul, bariul și radiul formează o grupă omogenă de elemente, ale căror proprietăți fizico-chimice prezintă o variație regulată în funcție de numărul atomic.

E. a.-p. au volumele și razele atomice mari, în perioade urmînd imediat după elementele alcaline, cu excepția beriliului la care acestea scad mult. Din cauza atracției electronilor planetari de către sarcina nucleară pozitivă, e.a.-p., în comparație cu elementele alcaline, au razele ionice mult mai mici (tabelul 1).

Tabelul 1

Principalele proprietăți fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Masa atomică	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226,05
Volumul atomic (cm^3/atom · g la 20°C)	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3	45,2
Raza atomică (Å)	1,12	1,60	1,97	2,16	2,22	
Raza ionică (Å)	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	
Potențialul de ionizare (eV)	(1)9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,28
	(2)18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,14
Potențialul de electrod standard M^{a+}/M (eV)	−1,85	−2,375	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
Electronegativitatea	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Densitatea (g/cm^3 (20°C))	1,86	1,74	1,54	2,60	3,70	6,0
Duritatea (scara Mohs)	6,7	2,5	2,3	1,8	3,0	
Temperatura de topire (°C)	1284	651	845	757	710	700
Temperatura de fierbere (°C)	2967	1107	1384	1366	1637	1140
Conductivitatea termică (Ag = 1)	0,38	0,38	0,30	—	—	—
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	10,4	20,4	21,8	3,0	1,5	—
Susceptibilitatea magnetică ($\chi \cdot 10^{-6}$ · u.e.m. la 18°C)	−1,0	0,55	1,10	−0,2	0,9	—
Culoarea	← cenușiu desc. →				alb argintie	
Structura cristalină	h.c.	h.c.	c.f.c.	c.f.c.	c.c.	c.f.c.
Răspîndirea în %	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,35	3,50	0,035	0,5	$7,0 \cdot 10^{-1}$

În stare liberă, beriliul și magneziul cristalizează în rețea hexagonal-compactă fiind izomorfe, calciul, stronțiul și radiul în rețea cubică cu fețe centrate, iar bariul în rețea cubică centrată intern. Deoarece cristalizează în rețele de tipuri diferite, iar calciul și stronțiul pot prezenta mai multe forme alotropice, proprietățile fizice variază neregulat în grupă. Colorate în alb-argintiu în tăietură proaspătă, cu excepția beriliului care este cenușiu-deschis, **e.a.-p.** sînt nestabile în aer, acoperindu-se cu o peliculă de oxid. De aceea, calciul, stronțiul și bariul se păstrează sub petrol sau ulei de parafină. Cu excepția radiului, sînt metale ușoare, dar mai grele decît cele alcaline, în grupă densitatea scăzînd de la beriliu la calciu, după care apoi crește din nou de la calciu la radiu. Beriliul este cel mai dur din grupă (6,7 pe scara Mohs), putînd zgîria sticla, pe cînd celelalte sînt relativ moi, dar mai dure decît plumbul. Spre deosebire de magneziu, care în stare pură este deosebit de maleabil și plastic, beriliul este casant, neputînd fi laminat sau trefilat. Temperaturile de topire (651—1284°C) și cele de fierbere (1107—2967°C) au valori mai ridicate decît ale metalelor alcaline. Sărurile volatile de calciu, stronțiu, bariu și radiu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în culori caracteristice:

Ca	Sr	Ba	Ra
Roșu-cărămiziu	Roșu-carmin	Galben-verzui	Carmin

Conductibilitatea termică mare la beriliu, magneziu și calciu reprezintă aproximativ 1/3 din conductibilitatea argintului. De asemenea, conductibilitățile electrice mari la calciu și magneziu le situează imediat după Ag, Cu, Au și Al. Beriliul are conductibilitatea pe jumătate din cea a calciului și magneziului. Conductibilitățile electrice ale stronțiului și bariului au valori foarte mici. Electronegativitatea lor este mică, urmînd imediat după cea a elementelor alcaline (0,0—1,5). Tensiunile de ionizare cuprinse între 5,27—9,32 eV pentru prima treaptă și 10,1—18,21 eV pentru cea de-a doua scad în grupă, atomii lor, cu excepția beriliului, ionizîndu-se ușor. În grupă, electropozitivitatea crește de la beriliu la radiu, acesta din urmă fiind cel mai electropozitiv metal din grupă. Calciul, stronțiul și bariul se dizolvă în amoniac lichid, rezultînd soluții albastre-închise care la evaporare depun cristale de hexamină $[M(NH_3)_6]$. Radiul are 4 izotopi naturali radioactivi, dintre care ^{226}Ra este membru al familiei uraniului, Th_1 (^{228}Ra) și ThX(^{224}Ra) sînt membri ai familiei toriului iar AcX(^{223}Ra) este membru al familiei actiniului. Dintre ei cel mai important este ^{226}Ra ($T = 1620$ a). Au mai fost sintetizați 9 izotopi radioactivi artificiali.

E.a.p. intră în compoziția a numeroase aliaje metalice. Dintre acestea cele mai importante sînt: *duraluminiul* (Al cu Mg, Cu, Si, Mn) și *elektronul* (Mg cu Al, Zn și Mn).

Proprietăți chimice

Pierzînd electronii exteriori $2s^2$, formează ioni electropozitivi, M^{2+}, cu configurație de gaz rar, manifestînd o reactivitate mai mică decît a elementelor alcaline, care crește în grupă cu numărul atomic. Formează combinații exclusiv în starea de oxidare (II). Beriliul se aseamănă în multe privințe cu elementul în diagonală, aluminiul, ambele elemente avînd raze atomice foarte apropiate.

Be	B
1,12 ↘	0,98
Mg	Al
1,60	1,26

Beriliul manifestă caracter vădit covalent, neformînd în nici o combinație ionul simplu de Be^{2+}, ca atare, chiar compușii cum sînt BeO și BeF_2 au caracter parțial covalent. Chiar și unii compuși de magneziu au legături cu apreciabil caracter covalent. Comportarea se datorește în principal faptului că sarcina mare pozitivă a nucleului, ce se găsește concentrată într-un volum relativ mic, în combinații favorizează polarizarea anionului de către cation și prin aceasta formarea de legături covalente. De aceea, **e.a.-p.** propriu-zise sînt: calciul, stronțiul, bariul și radiul. De asemenea, ionul de Mg^{2+} se aseamănă în multe privințe cu ionul de Zn^{2+}. Elemente puternic electropozitive, radiul, bariul, stronțiul și calciul urmează în seria tensiunilor după cesiu, magneziul după sodiu și unele lantanoide, iar beriliul este situat înaintea aluminiului. Toate au caracter reducător, în special magneziul și calciul, fiind utilizate în procedeele metalotermice de obținere la cald

Tabelul 1

Principalele proprietăți fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Masa atomică	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226,05
Volumul atomic (cm^3/atom · g la 20°C)	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3	45,2
Raza atomică (Å)	1,12	1,60	1,97	2,16	2,22	
Raza ionică (Å)	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	
Potențialul de ionizare (eV)	(1)9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,28
	(2)18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,14
Potențialul de electrod standard M^{2+}/M (eV)	−1,85	−2,375	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
Electronegativitatea	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Densitatea (g/cm^3 (20°C))	1,86	1,74	1,54	2,60	3,70	6,0
Duritatea (scara Mohs)	6,7	2,5	2,3	1,8	3,0	
Temperatura de topire (°C)	1284	651	845	757	710	700
Temperatura de fierbere (°C)	2967	1107	1384	1366	1637	1140
Conductivitatea termică (Ag = 1)	0,38	0,38	0,30	—	—	—
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	10,4	20,4	21,8	3,0	1,5	—
Susceptibilitatea magnetică ($\chi \cdot 10^{-6}$ · u.e.m. la 18°C)	−1,0	0,55	1,10	−0,2	0,9	—
Culoarea	← cenușiu desc. →			alb argintie		
Structura cristalină	h.c.	h.c.	c.f.c.	c.f.c.	c.c.	c.f.c.
Răspîndirea în %	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,35	3,50	0,035	0,5	$7,0 \cdot 10^{-1}$

În stare liberă, beriliul și magneziul cristalizează în rețea hexagonal-compactă fiind izomorfe, calciul, stronțiul și radiul în rețea cubică cu fețe centrate, iar bariul în rețea cubică centrată intern. Deoarece cristalizează în rețele de tipuri diferite, iar calciul și stronțiul pot prezenta mai multe forme alotropice, proprietățile fizice variază neregulat în grupă. Colorate în alb-argintiu în tăietură proaspătă, cu excepția beriliului care este cenușiu-deschis, **e.a.-p.** sînt nestabile în aer, acoperindu-se cu o peliculă de oxid. De aceea, calciul, stronțiul și bariul se păstrează sub petrol sau ulei de parafină. Cu excepția radiului, sînt metale ușoare, dar mai grele decît cele alcaline, în grupă densitatea scăzînd de la beriliu la calciu, după care apoi crește din nou de la calciu la radiu. Beriliul este cel mai dur din grupă (6,7 pe scara Mohs), putînd zgîria sticla, pe cînd celelalte sînt relativ moi, dar mai dure decît plumbul. Spre deosebire de magneziu, care în stare pură este deosebit de maleabil și plastic, beriliul este casant, neputînd fi laminat sau trefilat. Temperaturile de topire (651—1284°C) și cele de fierbere (1107—2967°C) au valori mai ridicate decît ale metalelor alcaline. Sărurile volatile de calciu, stronțiu, bariu și radiu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în culori caracteristice:

Ca	Sr	Ba	Ra
Roșu-cărămiziu	Roșu-carmin	Galben-verzui	Carmin

Conductibilitatea termică mare la beriliu, magneziu și calciu reprezintă aproximativ 1/3 din conductibilitatea argintului. De asemenea, conductibilitățile electrice mari la calciu și magneziu le situează imediat după Ag, Cu, Au și Al. Beriliul are conductibilitatea pe jumătate din cea a calciului și magneziului. Conductibilitățile electrice ale stronțiului și bariului au valori foarte mici. Electronegativitatea lor este mică, urmînd imediat după cea a elementelor alcaline (0,9—1,5). Tensiunile de ionizare cuprinse între 5,27—9,32 eV pentru prima treaptă și 10,1—18,21 eV pentru cea de-a doua scad în grupă, atomii lor, cu excepția beriliului, ionizîndu-se ușor. În grupă, electropozitivitatea crește de la beriliu la radiu, acesta din urmă fiind cel mai electropozitiv metal din grupă. Calciul, stronțiul și bariul se dizolvă în amoniac lichid, rezultînd soluții albastre-închise care la evaporare depun cristale de hexamină $[M(NH_3)_6]$. Radiul are 4 izotopi naturali radioactivi, dintre care ^{226}Ra este membru al familiei uraniului, Th_1 (^{228}Ra) și ThX(^{224}Ra) sînt membri ai familiei toriului iar AcX(^{223}Ra) este membru al familiei actiniului. Dintre ei cel mai important este ^{226}Ra ($T = 1620$ a). Au mai fost sintetizați 9 izotopi radioactivi artificiali.

E.a.p. intră în compoziția a numeroase aliaje metalice. Dintre acestea cele mai importante sînt: *duraluminiul* (Al cu Mg, Cu, Si, Mn) și *elektronul* (Mg cu Al, Zn și Mn).

Proprietăți chimice

Pierzînd electronii exteriori $2s^2$, formează ioni electropozitivi, M^{2+}, cu configurație de gaz rar, manifestînd o reactivitate mai mică decît a elementelor alcaline, care crește în grupă cu numărul atomic. Formează combinații exclusiv în starea de oxidare (II). Beriliul se aseamănă în multe privințe cu elementul în diagonală, aluminiul, ambele elemente avînd raze atomice foarte apropiate.

Be	B
1,12 ↘	0,98
Mg	Al
1,60	1,26

Beriliul manifestă caracter vădit covalent, neformînd în nici o combinație ioni simpli de Be^{2+}, ca atare, chiar compușii cum sînt BeO și BeF_2 au caracter parțial covalent. Chiar și unii compuși de magneziu au legături cu apreciabil caracter covalent. Comportarea se datorește în principal faptului că sarcina mare pozitivă a nucleului, ce se găsește concentrată într-un volum relativ mic, în combinații favorizează polarizarea anionului de către cation și prin aceasta formarea de legături covalente. De aceea, **e.a.-p.** propriu-zise sînt: calciul, stronțiul, bariul și radiul. De asemenea, ionul de Mg^{2+} se aseamănă în multe privințe cu ionul de Zn^{2+}. Elemente puternic electropozitive, radiul, bariul, stronțiul și calciul urmează în seria tensiunilor după cesiu, magneziul după sodiu și unele lantanoide, iar beriliul este situat înaintea aluminiului. Toate au caracter reducător, în special magneziul și calciul, fiind utilizate în procedeele metalotermice de obținere la cald

(650—800°C) a unor metale din oxizi sau halogenuri (procedeul Kröll). De exemplu:

$$Na_2[BeF_4] + Mg \rightarrow Be + 2\,NaF + MgF_2$$

$$UF_4 + 2\,Ca \rightarrow U + 2\,CaF_2$$

$$ZrCl_4 + 2\,Mg \rightarrow Zr + 2\,MgCl_2$$

Spre deosebire de beriliu și magneziu care se acoperă la suprafață cu hidroxizii respectivi greu solubili, protejîndu-le, sub acțiunea apei, celelalte elemente (Ca, Sr, Ba) precum și amalgamul de magneziu, chiar la rece degajă hidrogen și se transformă în hidroxizi:

$$M + 2\,H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$$

Fiind puternic electropozitive, **e.a.-p.**, cu excepția beriliului, se dizolvă ușor în acizi minerali diluați cu degajare de hidrogen și formează sărurile corespunzătoare. În acid azotic concentrat, beriliul, întocmai ca și aluminiul, devine pasiv. În schimb, el se dizolvă în acizii clorhidric sau sulfuric concentrați, precum și în hidroxizii alcalini topiți sau în soluțiile lor concentrate, rezultînd *berilați*:

$$Be + 2\,NaOH \xrightarrow{\text{În topitură}} Na_2BeO_2 + H_2$$

$$Be + 2\,NaOH + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{În soluție}} Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

E.a.-p. reacționează și cu alcoolul etilic formînd etilați și degajînd hidrogen:

$$M + 2\,C_2H_5OH \rightarrow M(OC_2H_5)_2 + H_2$$

Deși au mare afinitate pentru oxigen, ele nu sînt atacate de oxigen la temperatura camerei, deoarece se acoperă la suprafață cu un strat protector de oxid. Dacă în stare compactă beriliul începe să se oxideze peste 800°C, sub formă de pulbere, la încălzire în aer se aprinde și arde cu flacără vie trecînd în oxid, BeO. La fel se comportă și magneziul, însă el se aprinde și arde cu o lumină albă-orbitoare, cînd este încălzit sub formă pulverulentă sau de bandă. Celelalte **e.a.-p.** se oxidează și mai ușor trecînd în oxizi, bariul aprinzîndu-se în aer prin simplă presare. Încălzite la cca 400°C, **e.a.-p.**, cu excepția beriliului, se combină cu hidrogenul, formînd hidruri ionice de tipul MH_2. Beriliul și magneziul, încălzite și introduse în atmosferă de fluor sau clor, reacționează cu incandescență, pe cînd în brom sau cu vaporii de iod, reacția, deși mai energică, necesită temperaturi mai ridicate. Calciul, stronțiul și bariul reacționează la incandescență cu fluorul, la temperatura ambiantă, iar la cald cu restul halogenilor. De asemenea, se combină la cald cu sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, arsenul și stibiul, rezultînd compuși corespunzători: *sulfuri* MS, *seleniuri* MSe, *telururi* MTe, *azoturi* M_3N_2, *fosfuri* M_3P_2, *arseniuri* M_3As_2 respectiv *stibiuri* M_3Sb_2. Spre deosebire de beriliu, toate **e.a.-p.** reacționează la cald cu carbonul, formînd carburi ionice de tip MC_2 care se descompun cu apa în hidroxid și acetilenă. În cazul beriliului, se obține o carbură de tipul Be_2C încălzind un amestec de oxid de beriliu cu carbon, care cu apa reacționează cu formare de hidroxid de beriliu, degajînd metan, întocmai ca în cazul carburii de aluminiu. Încălzite în atmosferă de amoniac gazos, calciul, stronțiul, bariul și radiul trec în amiduri de tipul $M(NH_2)_2$.

Proprietăți fiziologice

Spre deosebire de beriliu și compușii săi care sînt toxici, putînd provoca afecțiuni cutanate, respiratorii, cardiace sau ale ochilor, magneziul și calciul sînt elemente deosebit de importante pentru regnul vegetal și animal. Astfel, în regnul vegetal, magneziul se află în frunze, fructe și clorofilă, substanță de bază în fotosinteza plantelor, iar calciul se găsește în toate organele de susținere a plantelor. În regnul animal, magneziul are rol plastic în compoziția scheletului osos, fiind totodată prezent în multe organe cum sînt: mușchi, inimă, creier, ficat, rinichi etc., influențînd activitatea unor enzime. Calciul se găsește în toate țesuturile, în primul rînd în scheletul osos, avînd important rol de reglare a echilibrului hidric și a contracției organelor. De fapt el acționează antagonic față de ionii de magneziu, avînd efect activator în procesul de contracție a mușchilor, spre deosebire de ionii de magneziu, care au efect inhibitor. Acțiune antagonică au ionii de calciu și față de ionii alcalini. Pe cînd stronțiul și sărurile sale nu sînt toxici, avînd o acțiune asemănătoare cu a celui de calciu, bariul și compușii săi solubili sînt foarte toxici. Radiul, prin iradiere externă sau internă prin ingerare, datorită radiațiilor penetrante pe care le emite, distruge celulele vii și cauzează maladia actinică. În doze determinate, radiațiile sale au acțiune asupra unor tumori maligne, în trecut fiind utilizat în tratamentul cancerului.

Întrebuințări

Fiind un metal ușor, cu capacitate foarte mică de absorbție a radiațiilor electromagnetice, beriliul este utilizat la confecționarea ferestrelor pentru tuburile de raze X. Se folosește cu succes la prepararea surselor de neutroni de laborator, știut fiind că prin bombardare cu particule α de la o sursă de ^{210}Po, ^{220}Ra sau ^{239}Pu, generează neutroni cu spectru energetic continuu, în urma reacției nucleare:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

De asemenea, beriliul se utilizează la prepararea aliajelor pe bază de cupru, denumite *bronzuri de beriliu*, cu duritate mare, rezistență mecanică și anticorozive. Dintre **e.a.-p.** magneziul este cel mai utilizat în stare metalică în industrie și tehnică în general, sub formă de sîrme sau pulbere, la fabricarea unor redresori de curent, în pirotehnie (rachete luminoase), ca agent reducător în metalotermie, ca dezoxidant al unor aliaje (bronzuri, alame), ca agent de rafinare a metalelor și a aliajelor, precum și la obținerea unor aliaje ușoare și cu însușiri mecanice superioare, utilizate în construcția de avioane, automobile etc. Dintre acestea, menționăm: *duraluminiul* cu 0,2—2% Mg, *elektronul* cu 90% Mg și *magnaliul* cu 3—20% Mg. Dintre compușii săi cei mai utilizați sînt: oxidul de magneziu, excelent material refractar, derivații Grignard în sinteza organică, sulfatul în medicină și alții. Calciul metalic este un agent reducător energic folosit în metalotermie la prepararea în special a uraniului, toriului, zirconiului și cromului, la elaborarea aliajelor pe bază de plumb și calciu, la desulfurarea produselor petroliere, la fixarea azotului, la separarea gazelor rare și altele. Dintre compușii săi cei mai utilizați sînt: oxidul, hidroxidul, carbonatul, sulfatul, carbura, clorura și alții, importante materii prime pentru diverse ramuri industriale, dar mai ales în construcții. Stronțiul și bariul intră în compoziția unor aliaje pe bază de plumb, în pirotehnie, iar sulfatul de bariu la prepararea betoanelor grele pentru protecție împotriva radiațiilor nucleare electromagnetice etc.

Combinații

Cu excepția beriliului și în parte a magneziului, care formează combinații cu apreciabil caracter covalent, **e.a.-p.** propriu-zise (Ca, Sr, Ba, Ra) formează combinații ionice. La beriliu nu se cunosc combinații atît în stare solidă cît și în soluție, în care să fie prezenți ioni de Be^{2+}. În grupă, caracterul ionic al combinațiilor **e.a.-p.** crește cu numărul de ordine al metalului. În afară de compușii cu anion colorat (CrO_4^{2-}, MnO_4^- etc.),

(650—800°C) a unor metale din oxizi sau halogenuri (procedeul Kröll). De exemplu:

$$Na_2[BeF_4] + Mg \rightarrow Be + 2\,NaF + MgF_2$$

$$UF_4 + 2\,Ca \rightarrow U + 2\,CaF_2$$

$$ZrCl_4 + 2\,Mg \rightarrow Zr + 2\,MgCl_2$$

Spre deosebire de beriliu și magneziu care se acoperă la suprafață cu hidroxizii respectivi greu solubili, protejîndu-le, sub acțiunea apei, celelalte elemente (Ca, Sr, Ba) precum și amalgamul de magneziu, chiar la rece degajă hidrogen și se transformă în hidroxizi:

$$M + 2\,H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$$

Fiind puternic electropozitive, **e.a.-p.**, cu excepția beriliului, se dizolvă ușor în acizi minerali diluați cu degajare de hidrogen și formează sărurile corespunzătoare. În acid azotic concentrat, beriliul, întocmai ca și aluminiul, devine pasiv. În schimb, el se dizolvă în acizii clorhidric sau sulfuric concentrați, precum și în hidroxizii alcalini topiți sau în soluțiile lor concentrate, rezultînd *berilați*:

$$Be + 2\,NaOH \xrightarrow{\text{În topitură}} Na_2BeO_2 + H_2$$

$$Be + 2\,NaOH + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{În soluție}} Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

E.a.-p. reacționează și cu alcoolul etilic formînd etilați și degajînd hidrogen:

$$M + 2\,C_2H_5OH \rightarrow M(OC_2H_5)_2 + H_2$$

Deși au mare afinitate pentru oxigen, ele nu sînt atacate de oxigen la temperatura camerei, deoarece se acoperă la suprafață cu un strat protector de oxid. Dacă în stare compactă beriliul începe să se oxideze peste 800°C, sub formă de pulbere, la încălzire în aer se aprinde și arde cu flacără vie trecînd în oxid, BeO. La fel se comportă și magneziul, însă el se aprinde și arde cu o lumină albă-orbitoare, cînd este încălzit sub formă pulverulentă sau de bandă. Celelalte **e.a.-p.** se oxidează și mai ușor trecînd în oxizi, bariul aprinzîndu-se în aer prin simplă presare. Încălzite la cca 400°C, **e.a.-p.**, cu excepția beriliului, se combină cu hidrogenul, formînd hidruri ionice de tipul MH_2. Beriliul și magneziul, încălzite și introduse în atmosferă de fluor sau clor, reacționează cu incandescență, pe cînd în brom sau cu vaporii de iod, reacția, deși mai energică, necesită temperaturi mai ridicate. Calciul, stronțiul și bariul reacționează la incandescență cu fluorul, la temperatura ambiantă, iar la cald cu restul halogenilor. De asemenea, se combină la cald cu sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, arsenul și stibiul, rezultînd compuși corespunzători: *sulfuri* MS, *seleniuri* MSe, *telururi* MTe, *azoturi* M_3N_2, *fosfuri* M_3P_2, *arseniuri* M_3As_2 respectiv *stibiuri* M_3Sb_2. Spre deosebire de beriliu, toate **e.a.-p.** reacționează la cald cu carbonul, formînd carburi ionice de tip MC_2 care se descompun cu apa în hidroxid și acetilenă. În cazul beriliului, se obține o carbură de tipul Be_2C încălzind un amestec de oxid de beriliu cu carbon, care cu apa reacționează cu formare de hidroxid de beriliu, degajînd metan, întocmai ca în cazul carburii de aluminiu. Încălzite în atmosferă de amoniac gazos, calciul, stronțiul, bariul și radiul trec în amiduri de tipul $M(NH_2)_2$.

Proprietăți fiziologice

Spre deosebire de beriliu și compușii săi care sînt toxici, putînd provoca afecțiuni cutanate, respiratorii, cardiace sau ale ochilor, magneziul și calciul sînt elemente deosebit de importante pentru regnul vegetal și animal. Astfel, în regnul vegetal, magneziul se află în frunze, fructe și clorofilă, substanță de bază în fotosinteza plantelor, iar calciul se găsește în toate organele de susținere a plantelor. În regnul animal, magneziul are rol plastic în compoziția scheletului osos, fiind totodată prezent în multe organe cum sînt: mușchi, inimă, creier, ficat, rinichi etc., influențînd activitatea unor enzime. Calciul se găsește în toate țesuturile, în primul rînd în scheletul osos, avînd important rol de reglare a echilibrului hidric și a contracției organelor. De fapt el acționează antagonic față de ionii de magneziu, avînd efect activator în procesul de contracție a mușchilor, spre deosebire de ionii de magneziu, care au efect inhibitor. Acțiune antagonică au ionii de calciu și față de ionii alcalini. Pe cînd stronțiul și sărurile sale nu sînt toxici, avînd o acțiune asemănătoare cu a celui de calciu, bariul și compușii săi solubili sînt foarte toxici. Radiul, prin iradiere externă sau internă prin ingerare, datorită radiațiilor penetrante pe care le emite, distruge celulele vii și cauzează maladia actinică. În doze determinate, radiațiile sale au acțiune asupra unor tumori maligne, în trecut fiind utilizat în tratamentul cancerului.

Întrebuințări

Fiind un metal ușor, cu capacitate foarte mică de absorbție a radiațiilor electromagnetice, beriliul este utilizat la confecționarea ferestrelor pentru tuburile de raze X. Se folosește cu succes la prepararea surselor de neutroni de laborator, știut fiind că prin bombardare cu particule α de la o sursă de ^{210}Po, ^{220}Ra sau ^{239}Pu, generează neutroni cu spectru energetic continuu, în urma reacției nucleare:

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

De asemenea, beriliul se utilizează la prepararea aliajelor pe bază de cupru, denumite *bronzuri de beriliu*, cu duritate mare, rezistență mecanică și anticorozive. Dintre **e.a.-p.** magneziul este cel mai utilizat în stare metalică în industrie și tehnică în general, sub formă de sîrme sau pulbere, la fabricarea unor redresori de curent, în pirotehnie (rachete luminoase), ca agent reducător în metalotermie, ca dezoxidant al unor aliaje (bronzuri, alame), ca agent de rafinare a metalelor și a aliajelor, precum și la obținerea unor aliaje ușoare și cu însușiri mecanice superioare, utilizate în construcția de avioane, automobile etc. Dintre acestea, menționăm: *duraluminiul* cu 0,2—2% Mg, *elektronul* cu 90% Mg și *magnaliul* cu 3—20% Mg. Dintre compușii săi cei mai utilizați sînt: oxidul de magneziu, excelent material refractar, derivații Grignard în sinteza organică, sulfatul în medicină și alții. Calciul metalic este un agent reducător energic folosit în metalotermie la prepararea în special a uraniului, toriului, zirconiului și cromului, la elaborarea aliajelor pe bază de plumb și calciu, la desulfurarea produselor petroliere, la fixarea azotului, la separarea gazelor rare și altele. Dintre compușii săi cei mai utilizați sînt: oxidul, hidroxidul, carbonatul, sulfatul, carbura, clorura și alții, importante materii prime pentru diverse ramuri industriale, dar mai ales în construcții. Stronțiul și bariul intră în compoziția unor aliaje pe bază de plumb, în pirotehnie, iar sulfatul de bariu la prepararea betoanelor grele pentru protecție împotriva radiațiilor nucleare electromagnetice etc.

Combinații

Cu excepția beriliului și în parte a magneziului, care formează combinații cu apreciabil caracter covalent, **e.a.-p.** propriu-zise (Ca, Sr, Ba, Ra) formează combinații ionice. La beriliu nu se cunosc combinații atît în stare solidă cît și în soluție, în care să fie prezenți ioni de Be^{2+}. În grupă, caracterul ionic al combinațiilor **e.a.-p.** crește cu numărul de ordine al metalului. În afară de compușii cu anion colorat (CrO_4^{2-}, MnO_4^- etc.),

celelalte combinații ale e.a.-p. sînt în general albe-incolore. Spre deosebire de sărurile de beriliu care au gust dulce, cele de magneziu sînt amare. În comparație cu elementele alcaline, e.a.-p. au un număr mai mare de săruri greu solubile în apă, cum sînt: fluorurile (excepție BeF_2), carbonații, sulfații (excepție $BeSO_4$ și $MgSO_4$), azotații (excepție $Be(NO_3)_2$), fosfații, oxalații, cromații etc. Sărurile solubile, fără excepție, separă cristalohidrați. De exemplu:

$BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$; $Be(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$;

$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$;

$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$; $n = 2, 3, 4$

Ionii de beriliu și magneziu în soluții apoase sînt puternic hidratați: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$; $[Mg(H_2O_6)]^{2+}$.

— *Hidrurile*, MH_2, sînt substanțe solide, alb-cenușii, cu caracter reducător. Cele de calciu, stronțiu și bariu cristalizează în rețele cu simetrie ortorombică. Dihidrura de magneziu, MgH_2, substanță albă, nevolatilă, posedă o rețea tetragonală de tip rutil, și are proprietăți intermediare între BeH_2 covalentă și celelalte dihidruri din grupă, ionice. Prin încălzire, pe măsură ce se descompun în componente, metalul formează cu dihidrura în exces o soluție solidă. Topite, disociază în ioni, iar la electroliză separă metal la catod și degajă hidrogen la anod. Insolubile în solvenți inerți, cu excepția dihidrurii de magneziu, puțin solubili în eter, reacționează energic cu apa, alcoolii și amoniacul formînd hidroxizi, alcoolați, amiduri cu degajare de hidrogen. La fel reacționează și dihidrura de magneziu cu apa și metanolul. La cald reacționează cu halogenii, sulful, azotul și fosforul. Dihidrura de beriliu $(BeH_2)_n$, substanță albă, amorfă, nevolatilă, reacționează cu apa și alcoolul cu degajare de hidrogen. Se obțin prin sinteză, direct din elemente, la temperaturi de 350—400°C sau prin încălzirea oxizilor sau amalgamelor elementului corespunzător în atmosferă de hidrogen. Dintre ele, dihidrura de calciu se utilizează ca agent reducător la prepararea unor metale, ca dezoxidant și desulfurant în metalurgie, la prepararea, uscarea și purificarea hidrogenului.

— *Oxizii*, MO, sînt substanțe solide, alb-incolore, ionice, cristalizați în rețele cubice de tip NaCl, cu excepția BeO, covalent, care cristalizează în rețea hexagonală de tip würtzită. În opoziție cu oxizii de beriliu și magneziu, cu caracter amfoter, ușor solubili în acizi și hidroxizi alcalini, oxizii e.a.-p. propriu-zise au caracter bazic care se accentuează pe măsura trecerii de la CaO la BaO, reacția cu apa fiind însoțită de absorbție de căldură și formare de hidroxizi caustici, solubilitatea lor variind în același sens. Foarte stabili din punct de vedere termic, sînt excelente substanțe refractare, cu puncte de topire înalte (1923—2800°C). Topiți cu oxizi ai metalelor în stare de oxidare (III) formează oxizi dubli de tipul *spinelilor* $M^{II}M_2^{III}O_4$. Industrial se obțin prin descompunerea termică a carbonaților sau hidroxizilor. Se utilizează ca materii prime din care se extrag prin reducere metalotermică, metalele respective, în industria materialelor refractare (BeO, MgO), în industria ceramică (BaO), în industria chimică și a materialelor de construcții (CaO), în medicină și cosmetică (MgO, CaO) și altele.

— *Hidroxizii*, $M(OH)_2$, pulberi albe, delicvescente sau cristaline, cu bazicitate mai atenuată decît a celor alcalini, cu rețele hexagonal stratificate de tipul CdI_2, cu excepția hidroxidului de beriliu, substanță albă amfoteră solubilă în acizi diluați și hidroxizi alcalini cu formare de berilați de tipul $M_2^I[Be(OH)_4]$. În comparație cu hidroxizii alcalini, solubilitățile și bazicitățile lor cresc în grupă de sus în jos, astfel că cel mai puțin solubil și mai slab bazic este $Mg(OH)_2$, iar cel mai solubil și bazic $Ba(OH)_2$. Prin calcinare pierd apa și trec în oxizi. Hidroxizii e.a.-p. propriu-zise se prepară prin tratarea oxizilor cu apă. Cei de beriliu și magneziu se obțin prin precipitarea ionilor metalici M^{2+} din soluții ce conțin săruri solubile ca hidroxizi alcalini. Dintre ei, cel mai important este hidroxidul de calciu (laptele de var), utilizat în industria construcțiilor, în industria chimică la fabricarea carbonatului de sodiu (*procedeul Solvay*), a hidroxidului de sodiu (*procedeul caustificării*), în industria zahărului etc. Hidroxidul de magneziu se utilizează la obținerea magneziului metalic, în industria sticlei, a produselor refractare, a cimentului Sorel etc. Hidroxidul de stronțiu ameliorează proprietățile sicative ale unor uleiuri, este stabilizator al maselor plastice, iar hidroxidul de bariu este un reactiv sensibil al dioxidului de carbon.

— *Halogenurile*, MX_2, ale e.a.-p. se deosebesc prin proprietăți de cele ale beriliului, BeX_2, care se aseamănă cu cele ale aluminiului, avînd proprietatea de a hidroliza în mediu apos. Fluorura de beriliu, BeF_2, substanță amorfă sau cristalină, incoloră, cu rețea tetragonală, din cauza legăturilor parțial covalente nu ionizează complet în soluții apoase. Higroscopică și foarte ușor solubilă în apă, formează săruri duble de tipul: $BeF_2 \cdot 2\,MF \cdot 6\,H_2O$, unde M = Li, Na, Tl, NH_4 și $BeF_2 \cdot MF_2 \cdot 6\,H_2O$, unde M = Ca, Ba. Clorura de beriliu, $(BeCl_2)_n$, substanță solidă, structural se compune din grupuri tetraedrice, fiind un polimer în lanț, cu legături covalente, atestate de faptul că se dizolvă în benzen. Prin evaporarea soluțiilor apoase de dihalogenuri de beriliu, se separă substanțe cristaline de tipul $[Be(H_2O)_4]X_2$. Dihalogenurile celorlalte e.a.-p. (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) atît în stare solidă cît și în soluție se comportă ca substanțe ionice. Structural, fluorurile lor cristalizează în rețeaua fluorinei, cu excepția fluorurii de magneziu cu rețea tetragonală de tip rutil. Clorurile de calciu și bariu, bromurile de stronțiu, bariu și iodura de bariu cristalizează în rețele rombice, bromura și iodura de magneziu, precum și iodura de calciu în rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2, iar clorura de magneziu, rețea romboedrică de tipul $CdCl_2$. Halogenurile e.a.-p. sînt substanțe alb-incolore, în majoritatea cazurilor, cu apă de cristalizare, multe dintre ele fiind delicvescente. Clorurile, bromurile și iodurile, ușor solubile în apă, se deosebesc de fluoruri, combinații greu solubile, cu excepția celei de beriliu. Punctele de topire variază între 402...1360°C, iar punctele de fierbere între 520...2239°C. Bromura și iodura de stronțiu prin încălzire peste temperatura de topire se descompun, iar fluorura de calciu devine luminescentă. Cu excepția fluorurii de calciu care se găsește în natură, celelalte halogenuri ale e.a.-p. se obțin prin sinteză, mai ales prin tratarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților cu hidracizi ai halogenilor. În principal, halogenurile e.a.-p. se folosesc la prepararea celorlalte combinații ale acestor elemente. Unele se folosesc în calitate de catalizatori ($BeCl_2$, $CaCl_2$), la impregnarea țesăturilor și lemnului ($MgCl_2$, $CaCl_2$), în industria frigorifică ($CaCl_2$), la confecționarea creuzetelor utilizate în metalotermie și altele.

— *Sărurile oxoacizilor*. Carbonații neutri, MCO_3, sînt compuși ionici, greu solubili în apă, cu excepția celui de beriliu ușor solubil. Sub acțiunea dioxidului de carbon formează *hidrogenocarbonați* ușor solubili în apă. Prin disociere termică trec în oxizi degajînd dioxid de carbon, iar sub acțiunea acizilor minerali de asemenea se descompun cu degajare de dioxid de carbon. Carbonații de magneziu, calciu, stronțiu și bariu se numără printre cei mai răspîndiți și importanți compuși naturali ai acestor elemente. Dintre ei cel mai important este carbonatul de calciu (calcar, marmură, aragonit) utilizat în industria construcțiilor, a cimentului, pentru obținerea oxidului de calciu și a dioxidului de carbon etc. Ceilalți carbonați se utilizează la prepararea oxizilor și a altor combinații ale e.a.-p., în industria sticlei, ceramicii etc. Sulfații neutri, MSO_4, sînt substanțe greu solubile în apă, cu excepția celor de beriliu și magneziu ușor solubili în apă și hidrolizabili. Solubilitatea celorlalți sulfați variază în ordinea:

$$CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4 > RaSO_4$$

Cu excepția sulfatului de beriliu, ceilalți sulfați ai e.a.-p. sînt răspîndiți în natură sub formă de minerale, iar sulfatul de magneziu este prezent și în unele ape minerale. Cel mai important este $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ — *gipsul*, care prin încălzire trece în $CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ — *ipsosul*, utilizat în construcții și mulaje. Sulfatul de bariu are de asemenea multe întrebuințări în pirotehnie, tăbăcărie, ceramică, sticlă, industria lacurilor și a vopselelor, hîrtiei etc.

— *Combinații metalorganice.* Dintre e.a.-p. beriliul formează compuși de tip BeR_2, unde $R = CH_3$, C_2H_5 substanțe reactive și sensibile la acțiunea oxigenului și a umidității ; sub acțiunea apei reacționează cu formare de $Be(OH)_2$ și hidrocarburi. La fel, magneziul formează compuși $[Mg(CH_3)_2]_n$, $Mg(C_2H_5)_2$ și $Mg(C_6H_5)_2$, substanțe solide, albe care se descompun între 171 și 200°C. Deosebit de importante sînt halogenurile magneziuorganice (*reactivi Grignard*) de tipul RMgX, extrem de sensibile față de umiditate și oxigen, foarte importante pentru sinteza organică.

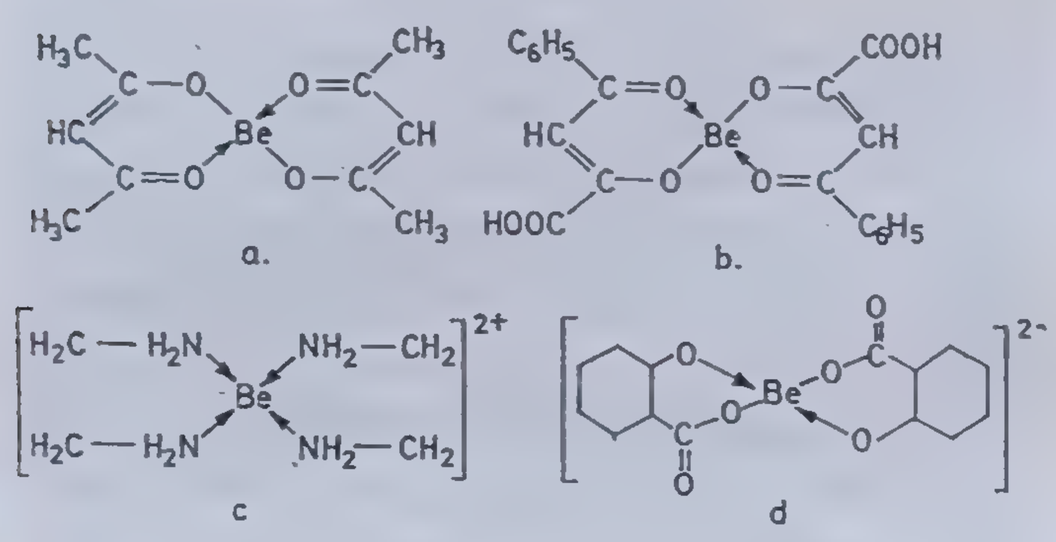


Fig. 1

— *Compușii coordinativi.* E.a.-p. au în general o capacitate mică de a forma combinații complexe, cu excepția beriliului, care generează cu ușurință astfel de combinații mai ales cu liganzi organici. La beriliu se cunosc numeroși anioni complecși cum sînt : $[Be(OH)_4]^{2-}$; $[BeF_4]^{2-}$; $[Be(CO_3)_2]^{2-}$; $[Be(SO_4)_2]^{2-}$; $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ precum și ionul $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ prezent în cristalohidrați. De asemenea se cunoaște tetramina $[Be(NH_3)_4]Cl_2$, foarte stabilă la încălzire. La beriliu se cunosc și numeroși chelați cu etilendiamina, acetilacetona, acidul benzoil-piruvic și acidul salicilic (fig. 1). Chelații asemănători cu acetilacetona formează și restul e.a.-p.
Sin. *Metale alcalino-pămîntoase.*

Bibl. : Spacu, P., Stan, M., ș.a., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984 ; Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

ELEMENTE ARTIFICIALE, elemente radioactive care se obțin prin sinteză nucleară. Ele cuprind elementele : *tehnețiu* $_{43}$Tc, *prometiu* $_{61}$Pm, *astatiniu* $_{85}$At, *franciu* $_{87}$Fr și elemente transuraniene : *neptuniu*, $_{93}$Np, *plutoniu* $_{94}$Pu, *americiu* $_{95}$Am, *curiu* $_{96}$Cm, *berkeliu* $_{97}$Bk, *californiu* $_{98}$Cf, *einsteiniu* $_{99}$Es, *fermiu* $_{100}$Fm, *mendeleeviu* $_{101}$Mv, *nobeliu* $_{102}$No, *lawrenciu* $_{103}$Lr, *rutherfordiu* $_{104}$Rf și *hahniu* $_{105}$Ha. În timp ce pentru toate elementele situate după bismut în sistemul periodic al elementelor, deci cu $Z > 83$, era de așteptat să nu prezinte izotopi stabili, nu erau motive să se presupună că și elementele 43 și 61, situate la mijlocul sistemului periodic, ar putea să se prezinte numai sub formă de izotopi radioactivi. Această comportare a fost explicată de *regula izobarilor*, conform căreia, dintre doi izotopi, ale căror numere de ordine diferă cu o unitate, unul este întotdeauna nestabil. Din

Tabelul 1

Verificarea legii izobarilor în cazul elementelor 43 și 61

Elementul	Numerele de masă ale izotopilor stabili								
^{42}Mo	94	95	96	97	98		100		
^{43}Tc	×	×	×	×	×	×	×	×	×
^{44}Ru			96		98	99	100	101	102
^{60}Nd	142	143	144	145	146		148		150
^{61}Pm	×	×	×	×	×	×	×	×	×
^{62}Sm			144			147	148	149	150

tabelul 1 se constată că toate valorile cuprinse între $A = 94 \ldots 102$, unde se situează greutatea atomică a elementului 43, sînt oarecum interzise pentru izotopii săi stabili, deoarece, în acest interval existînd izotopi stabili ai molibdenului și ruteniului, nu mai este posibilă existența de izotopi stabili ai elementului 43. Prin urmare, toți izotopii elementului 43 trebuie să fie radioactivi. Din același motiv, nu trebuie să ne așteptăm la izotopi stabili nici în cazul elementului 61. Deși descoperirea elementelor 43, 61, 85 și 87 a fost revendicată cu mulți ani înainte de sinteza lor de diverși cercetători pe bază de spectre X pe anumite concentrate și minereuri, descoperirea și denumirea lor a fost acceptată numai după obținerea pe cale artificială. O caracteristică a lor este faptul că toate sînt radioactive și nu prezintă izotopi stabili (tabelul 1). Astfel, elementul 43, primul element obținut pe cale artificială de către E. Ségre și C. Perrier, în 1937, prin iradierea molibdenului cu deuteroni de 5 MeV în ciclotron :

$$^{A}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{A+1}_{43}\mathrm{Tc} + {}^{1}_{0}n$$

a fost numit tehnețiu, în legătură cu termenul grecesc *technetos* — care înseamnă artificial. El rezultă și în reactori nucleari printre produșii de fisiune (6,2%) din ^{235}U și 10 g/kg ^{239}Pu. Izotopii săi au viață lungă ($T = 1{,}2$ min — $1{,}5 \cdot 10^5$a) (v. *Tehnețiu*). În mod asemănător, elementul 61 s-a obținut pentru prima dată pe cale artificială prin iradierea neodimului cu deuteriu de către G. Seaborg :

$$^{A}_{60}\mathrm{Nd} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{4+1}_{61}\mathrm{Pm} + {}^{1}_{0}n$$

Denumirea de prometiu i-a fost dată de J. Marinski și L. Glendenin (1947), care l-au separat pentru prima dată din produșii de fisiune ai uraniului, și ca derivă de la Prometeu-titanul mitologiei care, potrivit legendei, ar fi furat focul din cer și l-ar fi dăruit oamenilor. El rezultă și în pila nucleară cu un randament de 2,6% din ^{235}U, respectiv 1g ^{147}Pm/1 kg ^{239}Pu. Izotopii săi au $T = 20$ min—30 a (v. *Prometiu*). Elementul 85, sintetizat prin iradierea bismutului cu particule α accelerate în ciclotron, cu energii de 38 MeV, de către E. Sègre și colab. în 1940 :

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{211}_{85}\mathrm{At} + 2{}^{1}_{0}n$$

a primit numele de astatiniu de la cuvîntul grecesc *astatos* — nestabil, din cauza izotopilor săi de viață scurtă ($T = 2 \cdot 10^{-5}$s — 107 min) (v. *Astatin*). Deși elementul 87 se găsește în natură în mineralele de uraniu în concentrații extrem de mici ($1{,}34 \cdot 10^{-11}$gFr/3tU) denumirea propusă de savantul român Horia Hulubei de *moldaviu* pe baza investigațiilor spectrale, a fost înlocuită cu cea de *franciu*, de Marguerite Perry (1939), care l-a obținut pe cale artificială prin iradierea toriului cu ioni de energii înalte.

Din cauza izotopilor săi cu timpi de înjumătățire mici nu a fost separat în cantități ponderabile (v. *Franciu*).

Elementele transuranuleue cu $Z > 92$ nu pot fi obținute decît pe cale artificială, chiar dacă unele dintre ele (Np, Pu) au putut fi identificate în concentratele de uraniu în proporție de 10^{-10}% față de uraniu. Reacțiile nucleare care stau la baza sintezei lor pot fi grupate în:

– *reacții nucleare de captură neutronică succesivă de tip* $(n,8)$ realizate în reactorii nucleari la iradierea ^{238}U și ^{239}Pu:

$$^{238}_{92}U(n,\gamma)^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu\ldots$$

$$^{239}_{94}Pu(n,\gamma)^{240}_{94}Pu(n,\gamma)^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}_{95}Am\ldots$$

Pe această cale se produc în principal ^{239}Np și ^{239}Pu, precum și celelalte elemente transuraniene, în cantități mai mici, pînă la elementul $^{254}_{100}Fm$;

— *iradierea unor nuclee grele cu particule* α *accelerate*. Iradiind ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm, ^{253}Es cu particule α, se obțin elemente cu numere atomice Z mai mari cu două unități. De exemplu:

$$^{238}_{92}U + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n\,;\ {}^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}_{95}Am$$

$$^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{243}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$$

$$^{241}_{95}Am + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{243}_{97}Bk + 2{}^{1}_{0}n$$

$$^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{244}_{98}Cf + 2{}^{1}_{0}n$$

$$^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{256}_{101}Mv + {}^{1}_{0}n$$

Actinoidele grele se obțin în special prin iradierea ^{238}U cu ioni grei de $(^{14}N)^{6+}$, $(^{16}O)^{6+}$, $(^{18}C)^{+}$ și alții. De exemplu:

$$^{238}_{92}U + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{246}_{99}Es + 6{}^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{92}U + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{250}_{100}Fm + 4{}^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{92}U + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{256}_{101}Mv + {}^{1}_{1}H + 3{}^{1}_{0}n$$

Pentru actinoidele cu $Z > 101$ se folosesc ținte cu $Z > 92$. De exemplu:

$$^{241}_{96}Cm + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{251}_{102}No + 6{}^{1}_{0}n$$

$$^{241}_{94}Pu + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{254}_{102}No + 3{}^{1}_{0}n$$

$$^{244}_{96}Cm + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{253}_{102}No + 4{}^{1}_{0}n$$

$$^{250}_{98}Cf + {}^{11}_{5}B \rightarrow {}^{257}_{103}Lr + 4{}^{1}_{0}n$$

$$^{241}_{94}Pu + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{260}_{104}Rf + 3{}^{1}_{0}n$$

$$^{250}_{98}Cf + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{259}_{104}Rf + 4{}^{1}_{0}n$$

$$^{243}_{95}Am + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{261}_{105}Ha + 4{}^{1}_{0}n$$

$$^{250}_{98}Cf + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{261}_{105}Ha + 4{}^{1}_{0}n$$

(*V. Actinoide*)

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1071.

ELEMENTE NEMETALICE, elemente chimice situate în sistemul periodic în partea dreaptă și de sus a grupelor principale și care cuprind: *hidrogenul*, *gazele rare*, *halogenii*, *oxigenul*, *sulful*, *azotul*, *fosforul* și *carbonul*. Caracterizate de faptul că sînt elemente chimice electronegative, lipsite de conductibilitate termică și electrică, au electronul distinctiv situat într-un orbital np^x, unde $n = 2-6$ iar $x = 1-6$, cu excepția hidrogenului și heliului care sînt de tip s, respectiv $1s^1$, $1s^2$. Elementele din perioada a II-a: carbonul, azotul, oxigenul și fluorul, dispunînd de numai un înveliș interior $1s^2$, cu un efect de ecranare foarte scăzut, electronii p fiind strîns legați de nucleu, se deosebesc mult de omologii lor din grupă, ocupînd o poziție specială. În acest sens se remarcă fluorul care nu poate forma decît combinații în stare de oxidare (1—) și oxigenul care nu prezintă decît o singură stare de oxidare (2—) față de toate elementele. Totodată, elementele din perioada a II-a se distanțează de omologii lor și prin faptul că nu dispun în structura lor de orbitali d. De aceea, în compuși cum sînt oxoacizii, numărul maxim de coordinare este 3, iar legăturile sînt de tip σ și π (pp). De exemplu, azotul, deși aparent pentacovalent în acid azotic, în realitate nu poate exista decît cel mult în starea de oxidare (III). Stările maxime de oxidare pozitive ale e.n., în combinațiile cu elemente mai electronegative ca ele, sînt egale cu numărul grupei din care fac parte. În combinații cu elemente mai electropozitive ca ele, stările de oxidare sînt negative și egale cu $8 - n$ unde n este numărul grupei. Datorită acestor structuri, precum și a existenței unei perechi de electroni s^2, denumită „pereche de electroni inerți", situată într-un orbital de nelegătură al ultimului înveliș electronic mai puternic atras de nucleu, se observă o variație mai puțin regulată a proprietăților fizice și chimice în grupe și perioade, decît era de așteptat. Dintre ele cele mai răspîndite în natură sînt oxigenul (46,6%), care de fapt ocupă primul loc față de toate elementele cunoscute, urmează hidrogenul (0,81%), carbonul (0,3%) și clorul (0,001%).

Preparare

E.n. se obțin prin metode speciale cum sînt: lichefierea și distilarea fracționată a aerului (*procedeul G. Claude*), cînd rezultă oxigen, azot și gaze rare, electroliza apei pentru obținerea hidrogenului și oxigenului, metode de extracție a sulfului nativ. Restul **e.n.** se obțin mai ales prin metode de dislocuire prin oxidare cu agenți oxidanți (Cl_3 etc.) sau prin oxidare anodică.

Proprietăți

Structural, gazele rare sînt monoatomice, iar celelalte e.n. gazoase (H_2, N_2, O_2, F_2 și Cl_2) în condiții normale au moleculele diatomice, diamagnetice, excepînd O_2 paramagnetic, proprietate rar întîlnită la elementele din grupele principale și la compușii lor. Totodată, oxigenul este și singurul element în stare gazoasă la temperatura obișnuită, căruia îi corespund două forme alotropice: oxigenul propriu-zis și ozonul. Singurul e.n. lichid în condiții normale este bromul, de asemenea diatomic. Restul nemetalelor, substanțe solide (carbon, fosfor și sulf), posedă o varietate mare de structuri, radical diferite unele de altele, chiar și de vecinii din sistemul periodic, alotropia fiind o caracteristică a lor. Printre alte caracteristici ale lor se numără și tendința de a forma combinații covalente, în unele cazuri polimerizate, iar unii compuși lichizi cu constanta dielectrică mare (NH_3, HF, SO_2 și alții) au capacitatea de a se comporta ca solvenți neapoși. Principalele proprietăți fizico-chimice ale e.n. sînt date în tabelul 1.

Combinații

Hidruri. În condiții speciale de temperatură, catalizatori, iradieri cu lumină UV, cu excepția gazelor rare, e.n. din grupele VA—$VIIA$ se combină cu hidrogenul formînd hidruri volatile de tip EH_n, unde $n = 1, 2, 3$, sau de tipul E_2H_4, unde $E = N, P$. Totodată se înregistrează o serie de compuși specifici la o parte din elemente, fără corespondență în grupă: H_2O_2 — *apa oxigenată* și H_2S_n — *sulfanii*. Legăturile E—H sînt covalente și energia lor crește cu numărul atomic, valorile lor fiind în deplină concordanță cu stabilitatea ter-

Tabelul 1

Principalele proprietăți fizico-chimice ale elementelor nemetalice

Elementul nemetalic	Simbolul și numărul atomic	Raza covalentă nm	Volumul atomic $cm^3/atm \cdot g$	Electronegativitatea (Pauling)	Densitatea $g \cdot l^{-1}$	Densitatea $g \cdot cm^{-3}$	Punctul de topire (solidificare) °C	Punctul de fierbere (lichefiere) °C	Susceptibilitatea diamagnetică $\chi \cdot 10^{-3}$ c.g.s.	Structura (solid)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Hidrogenul	$_1H$	0,037	14,1	2,1	0,0899	0,069	−259,23	−252,7	−1,97	Cubică
Gazele rare	$_2He$	0,12	31,8	—	0,18	—	−272,1	−269,0	−1,8	Hexagonală
	$_{10}Ne$	0,16	16,8	—	0,9	—	−248,6	−246,0	−7,2	c.f.c.
	$_{18}Ar$	0,19	24,2	—	1,78	—	−189,4	−185,8	−19,4	c.f.c.
	$_{36}Kr$	0,20	32,1	—	3,73	—	−156,4	−152,9	−28	c.f.c.
	$_{54}Xe$	0,21	42,9	—	5,9	—	−111,5	−107,1	−43	c.f.c.
Halogenii	$_9F$	0,07	—	4,0	—	1,1	−223	−188	—	
	$_{17}Cl$	0,09	18,7	3,0	—	1,65	−103	−34,6	−0,57	Ortorombică
	$_{35}Br$	0,11	25,5	2,8	—	3,18	−7,25	59,4	−0,40	Ortorombică
	$_{53}I$	0,13	25,7	2,5	—	3,96	113,60	185,24	−0,32	Ortorombică
Oxigenul	$_8O$	0,073	14,0	3,44	1,42	1,27	−218,8	182,9	130 (l)	Romboedrică c.f.c.
Sulful	$_{16}S$	0,103	15,5	2,58	—	−2,06	119	444,6	−0,49	α-Ortorombică γ-Monoclină
Azotul	$_7N$	0,075	13,65	3,07	1,25	—	−210	−195,8	−0,34	Cubică Hexagonală
Fosforul	$_{15}P$	0,106	16,96	2,19	—	1,83 2,34	44,1 28,5	502	−0,90	α-Cubică γ-Rombic stratificată
Carbonul	$_6C$	0,077	5,3	2,5	—	1,52 diamant 2,22 grafit	3500	4827	−0,49	Cubică (diamant) Hexagonală stratificată (grafit)

mică. Spre deosebire de hidrurile de tip H_2E cu structură angulară, cele de tip H_3E au structuri de piramidă aplatizată și dispun de o pereche de electroni neparticipanți care le conferă capacitatea de a accepta protoni, în cazul NH_3 și PH_3 formînd ioni de *amoniu* $[NH_4]^+$ și de *fosfoniu* $[PH_4]^+$. Hidrurile de tip EH_n sînt substanțe gazoase, incolore, cu miros caracteristic, primele (HX) sufocante, celelalte toxice, acest caracter intensificîndu-se în grupă.

Halogenuri. Datorită diferenței de electronegativitate, halogenii se combină între ei, formînd compuși de tipul XY_n; $n = 1, 3, 5, 7$, denumiți compuși *interhalogenici*. Cu restul e.n. halogenii formează compuși de tipul EX_n; $n = 1-6$. În general stabilitatea halogenurilor covalente scade de la compușii cu fluor la cei cu iod. De exemplu, NF_3, compus exoterm, nereactiv, și neexploziv, se deosebește net de NCl_3, NBr_3 și $NI_3 \cdot NH_3$, substanțe endoterme și foarte explozive. Deosebit de stabile sînt combinațiile fluorului cu carbonul (fluorocarburi). Reactivitatea foarte diferită a halogenurilor covalente se manifestă și în cadrul unei grupe de elemente, de la un element la altul, iar pentru același element, între halogenurile inferioare și cele superioare. De exemplu, SF_4, gaz extrem de agresiv, comparabil cu fosgenul, se deosebește esențial de SF_6, compus gazos stabil și inert, comparabil cu azotul. De asemenea, CF_4, compus gazos, inert din punct de vedere chimic, printre cele mai stabile substanțe cunoscute, se deosebește mult de omologii săi și ai celorlalte elemente din grupă. Remarcabilă este și capacitatea halogenurilor covalente de a forma oxihalogenuri cum sînt: COX_2, POX_3, $XeOF_4$ etc. PCl_3, S_2Cl_2 și CCl_4 se prezintă sub forma unor lichide refringente, ultimul avînd și efecte narcotice, de agent extinctor și bun dizolvant pentru grăsimi.

Oxizi. Cu excepția gazelor rare și a halogenilor, e.n. se combină direct cu oxigenul spre a forma oxizi. Halogenii și xenonul pot genera oxizi pe cale indirectă, în cazul xenonului

fiind chiar un compus în stare maximă de oxidare (VIII), XeO_4. La temperatura ambiantă, cei mai mulți oxizi ai e.n. se găsesc în stare gazoasă (N_2O, F_2O, Cl_2O, CO, NO, $(FO)_2$, Cl_2O_3, N_2O_3, CO_2, NO_2, SO_2, ClO_2, N_2O_5, NO_3, XeO_3), un număr restrins fiind în stare lichidă (Br_2O, SO_3, Cl_2O_6, Cl_2O_7). Restul oxizilor se prezintă sub formă de substanțe solide, cristaline (P_4O_6, P_4O_{10}, I_2O_5, I_2O_7, BrO_3). Caracterul legăturilor chimice E—O variază treptat, de la element la element, în perioadă trecînd de la puternic covalent (oxizii elementelor din grupa VIIA), la covalent ionic (oxizii elementelor din grupa VIA), spre legături ionice. În cadrul grupelor, caracterul covalent scade de sus în jos, cu creșterea numărului atomic Z. Structural deosebim oxizi cu structură liniară (N_2O, CO_2), angulară (S_2O, F_2O, Cl_2O, Br_2O, NO_2, ClO_2, BrO_2), angulară asimetrică (N_2O_3), angulară simetrică (N_2O_5), plană-trigonală (NO_3, SO_3), trigonal-piramidală (ClO_3, BrO_3), tetraedrică (P_4O_6, P_4O_{10}). Dispunînd de cîte un electron impar în structura lor, următorii oxizi se remarcă prin proprietăți paramagnetice : NO, NO_2, ClO_2, ClO_3 și BrO_3. Totodată, moleculele unor oxizi în condiții normale se găsesc dimerizate, cum sînt : P_4O_6, P_4O_{10}, N_2O_4, I_2O_4, Cl_2O_6. Trioxidul de sulf polimerizează în lanțuri sau sub formă de trimeri ciclici $(SO_3)_3$. Termodinamic, cea mai mare stabilitate chiar la temperaturi înalte o au oxizii : N_2O, CO, CO_2, SO_2 și P_4O_{10}. Oxizii halogenilor sînt, în general, nestabili. Dintre oxizii clorului, cel mai stabil este Cl_2O_7, iar la iod singurul lui oxid adevărat I_2O_5, este stabil pînă la 230°C. Monoxidul de azot, aparent stabil, în realitate este un compus termodinamic nestabil, iar N_2O_3 este atît de nestabil încît la temperatura camerei se află complet disociat în NO și NO_2. Oxidul de diazot, N_2O, este inert chiar față de apă. Cu excepția cîtorva oxizi, printre care N_2O, S_2O, F_2O și a monoxizilor (EO) care nu reacționează cu apa, majoritatea se comportă ca anhidride acide (formal Cl_2O, Br_2O, N_2O_3, P_4O_6, CO_2, SO_2, N_2O_5, P_4O_{10}, I_2O_5, SO_3, Cl_2O_7, I_2O_7) sau ca anhidride acide mixte (NO_3, ClO_2, BrO_2, I_2O_4, I_2O_6). Pentoxidul de diazot (N_2O_5) și pentoxidul de diiod (I_2O_5) sînt substanțe delicvescente, P_4O_{10} și SO_3 puternic higroscopice, fiind excelenți deshidratanți. Oxizii de azot, oxizii halogenilor, P_4O_{10} și SO_3, manifestă caracter oxidant, iar CO, SO_2 și P_4O_6 caracter reducător, NO putînd funcționa atît ca oxidant cît și ca reducător. Dioxizii de carbon și de sulf se remarcă prin proprietăți refrigerente, iar dioxidul de sulf lichid constituie un foarte bun solvent neapos.

Oxoacizii. E.n. se caracterizează prin capacitatea de a forma oxoacizi care pot fi clasați în următoarele tipuri de bază :

$$E(OH)_n \sim H_nEO_n ;\ n = 1,\ 3,\ 4$$

$$EO(OH)_n \sim H_nEO_{n+1} ;\ n = 1,\ 2,\ 3,\ 5$$

$$EO_2(OH)_n \sim H_nEO_{n+2} ;\ n = 1,\ 2$$

$$EO_3(OH) \sim HEO_4$$

În cadrul acestora, atomii de hidrogen ionizabili se găsesc legați de atomul central prin intermediul oxigenului sub formă de grupe OH. E.n. din perioada a 2-a, avînd tendință mare de a forma legături duble, mai ales la atomii de carbon și azot, care ulterior se stabilizează prin rezonanță, generează oxoacizi cu număr de coordinare maxim trei (H_2CO_3, HNO_3), cărora le corespund structuri plane trigonale. Capacitatea de a coordina un număr anormal de mic de atomi de oxigen, este în bună parte atribuită lipsei orbitalilor *d* în stratul de legături al acestor atomi. Din această cauză, azotul din acidul azotic, deși aparent s-ar afla în starea de oxidare (V), nu poate exista decît ca azot (III), pe cînd omologul său, fosforul, care dispune de orbitalul *d*, funcționează și pentacovalent. E.n. din perioadele a 3-a și a 4-a generează oxoanioni și oxoacizi cu număr de coordinare maxim 4, structurile sînt tetraedrice, iar legăturile de tip $p_\pi - d_\pi$ sau $d_\pi - d_\pi$ se realizează cu participarea orbitalilor *d*. Oxoanionii de tip EO_4^{n-} conțin legături π delocalizate pe toate legăturile E—O, iar intensitatea lor crește cu numărul atomic :

$$\underset{\text{Slab}}{PO_4^{3-}} < \underset{\text{Tare}}{SO_4^{2-}} < \underset{\text{Foarte tare}}{ClO_4^-}$$

Spre deosebire de carbon, care generează un singur oxoacid, *acidul carbonic*, H_2CO_3, acid diprotic, slab, neizolabil din soluție în stare pură, azotul cu excepția acidului hipoazotos $H_2N_2O_2$, diprotic, slab, instabil, mai generează încă doi oxoacizi importanți : *acidul azotos*, HNO_2, monoprotic, neizolabil din soluție, mai tare ca acidul acetic și *acidul azotic*, HNO_3, monoprotic, puternic, lichid incolor, *d* 1,52 (98—99%). Spre deosebire de azot, la fosfor predomină tendința de a forma ortoacizi cu număr de coordinare 4 și capacitatea de a polimeriza. Principalii oxoacizi ai fosforului se pot clasifica în : *ortoacizi* H_3PO_n ; $n = 2,\ 3,\ 4$; *acizi difosforici* (III sau V) $H_4P_2O_n$; $n = 5, 6, 7$; *acizi metafosforici* $(HPO_3)_n$; $n = 3, 4\ldots$ și *acizi polifosforici* $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$; $n = 3,\ 4\ldots$ Dintre ortoacizi, cel mai important este *acidul ortofosforic*, H_3PO_4, triprotic, tare, cristale ortorombice incolore. Sulful formează două tipuri de oxoacizi : cu legături S—O și cu legături S—S. Din prima grupă fac parte *acidul sulfuros*, H_2SO_3, slab, diprotic, neizolabil din soluție, cu caracter reducător, *acidul sulfuric*, H_2SO_4, tare, diprotic, lichid incolor, *d* 1,84 (98,2%) cu caracter oxidant, *acidul disulfuric* (pirosulfuric), $H_2S_2O_7$, *peroxomonosulfuric*, H_2SO_5, *acidul peroxodisulfuric*, $H_2S_2O_8$. Printre oxoanionii și oxoacizii cu legături S—S se află : *ditioniții* (hidrosulfiții), $S_2O_4^{2-}$, *disulfiții* (metabisulfiții sau pirosulfiții), $S_2O_5^{2-}$, *acizii monosulfonați ai sulfanilor*, $H_2S_nO_3$; $n = 2-6$ și *acizii politionici*, $H_2S_nO_6$; $n = 3-12$. Halogenii formează următoarele tipuri de oxoacizi :

$$HXO ;\ X = Cl,\ Br,\ I \qquad HXO_3 ;\ X = Cl,\ Br,\ I$$

$$HXO_2 ;\ X = Cl \qquad HXO_4 ;\ X = Cl,\ I$$

Acizii halogenoși (HXO) sînt foarte slabi, instabili, neizolabili în stare pură. Singurul oxoacid cunoscut în care halogenul se află în stare de oxidare (III) este *acidul cloros*, $HClO_2$, acid slab. Acizii de tip HXO_3 sînt tari, aproape complet disociați în soluții apoase. Spre deosebire de *acidul cloric*, $HClO_3$, și *bromic*, $HBrO_3$, neizolabili în stare pură, *acidul iodic*, HIO_3, formează cristale albe. Dintre acizii de tip HXO_4, *acidul percloric*, $HClO_4$, lichid incolor (70%) este cel mai tare și stabil oxoacid al clorului, puternic oxidant. *Acidul periodic*, HIO_4, apare sub mai multe forme și poate suferi reacții de condensare. Toate tipurile de oxoanioni ai halogenilor, structural au comun faptul că, la formarea legăturilor covalente X—O, utilizează orbitalii prehibridizați tetraedric ai atomului de halogen.

Pseudohalogeni. Unele e.n. formează o serie de compuși, ca de exemplu : *dicianul* $(CN)_2$, *ditiocianul* $(SCN)_2$, *dicianatul* $(OCN)_2$ etc., ale căror proprietăți reamintesc pe cele ale halogenilor, putînd fi situați în ordinea :

$$\underset{}{F_2} \qquad \underset{(OCN)_2}{Cl_2} \qquad \underset{(CN)_2}{Br_2} \qquad \underset{(SCN)_2}{I_2}$$

Ionii lor (CN^-, SCN^-, OCN^-) formează precipitate brînzoase cu ionii de argint, greu solubile, asemănătoare cu ale halogenurilor de argint.

Sin. *Nemetale*, *Metaloizi*

Bibl. : Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică* Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

ELEMENTE ORGANOGENE, elemente chimice care pot fi întîlnite, alături de carbon și hidrogen, în compuși organici, și anume : halogeni, oxigen, sulf, azot. Acestea pot fi prezente ca *heteroatomi* în scheletul principal al moleculei organice sau ca elemente caracteristice unor anumite *grupări funcționale*, determinînd numeroase clase particulare de combinații organice. Noțiunea are doar valoare istorică.

ELEMENTE RADIOACTIVE, specii atomice caracterizate prin numărul de masă A, numărul atomic Z și o anumită stare energetică a nucleului, cu proprietatea de a emite spontan particule (α și β), radiații γ sau radiații X, ca urmare a capturii electronilor orbitali. Această proprietate a nucleului atomic nu poate fi influențată de nici un agent exterior sau de prezența altor atomi, ca dispărînd de la sine în raport cu mărimea constantei radioactive (λ), adică cu probabilitatea de dezintegrare a unui nucleu sau particule elementare raportată la unitatea de timp (v. *Constantă radioactivă*). În linii mari, **e.r.** se caracterizează prin *tipul radiațiilor emise* (α, β, γ, K, C. I.), *energia radiațiilor* exprimată în MeV, *timpul de înjumătățire* (T), adică intervalul de timp în care numărul de nuclee de un anumit tip, prezente într-o sursă radioactivă, se reduce prin dezintegrare la jumătate (v. *Timp de înjumătățire*) precum și de *activitatea* (A), adică de numărul de dezintegrări nucleare spontane dintr-un radionuclid care se produc într-o cantitate de substanță în unitatea de timp, exprimată în *curie*, Ci ($1\ \text{Ci} = 3{,}700 \cdot 10^{10}\ \text{s}^{-1}$). **E.r.** se pot clasifica în **e.r.** naturale și artificiale. **E.r.** naturale sînt situate la sfîrșitul sistemului periodic, după bismut, cu $Z = 84-92$. Ele cuprind : *poloniul* ${}_{84}\text{Po}$, *radonul* ${}_{86}\text{Rn}$, *radiul* ${}_{88}\text{Ra}$, *actiniul* ${}_{89}\text{Ac}$, *toriul* ${}_{90}\text{Th}$, *protactiniul* ${}_{91}\text{Pa}$ și *uraniul* ${}_{92}\text{U}$. Izotopii **e.r.** naturale sînt legați între ei prin transformări α și β succesive în trei familii naturale : familia uraniu-radiu, familia toriului și familia actiniului (v. *Familii radioactive*). Puținele **e.r.** naturale care există în prezent nu sînt decît niște resturi care reamintesc de o vreme în care aproape toate elementele erau radioactive. În afară de acestea, în natură se mai găsesc cîțiva radioizotopi : ${}^{40}\text{K}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{150}\text{Nd}$, ${}^{176}\text{Lu}$, ${}^{187}\text{Re}$ precum și ${}^{14}\text{C}$ și ${}^{3}\text{H}$, cu activități specifice foarte mici, care îngreuiază mult detectarea lor. Ele s-au format fie în urma reacțiilor de fisiune spontană a nucleelor grele de toriu, protactiniu și uraniu, fie prin interacțiunea cu neutronii rezultați la fisiune sau de origine cosmică. De exemplu :

$$^{14}_{7}\text{N} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{12}_{6}\text{C} + ^{3}_{1}\text{H}$$

$$^{14}_{7}\text{N} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}\text{C} + ^{1}_{1}\text{H}$$

E.r. artificiale cuprind elementele *tehnețiu* ${}_{43}\text{Tc}$, *prometiu* ${}_{61}\text{Pm}$, *astatiniu* ${}_{85}\text{At}$, *franciu* ${}_{87}\text{Fr}$, precum și *elementele transuraniene* cu $Z=93-105$ (v. *Elemente artificiale* și *Actinoide*).

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.

ELEMENTE RARE, elemente chimice care cuprind gazele rare, lantanoidele, actinoidele și un număr de circa 25 de metale, categorisite rare după răspîndirea în scoarța terestră, gradul de dispersie, respectiv capacitatea de a forma zăcăminte și gradul de utilizare în tehnică.

Gazele rare (*heliul*, He, *neonul*, Ne, *argonul*, Ar, *kriptonul*, Kr, *xenonul*, Xe și *radonul*, Rn), puțin abundente în natură ($8 \cdot 10^{-7}\%$), se găsesc răspîndite în atmosferă în proporție de 1% (în volum), aceasta fiind principala sursă din care se extrag. Cel mai răspîndit în aer este argonul (0,932% volum), urmat de xenon (0,0060%) și kripton (0,00011%). Ele provin din gazele naturale emanate din pămînt, din gazele vulcanice, petroliere, și din gazul grizu. O mare cantitate din heliu se degajă prin procesele de dezintegrare radioactivă a substanțelor minerale α-active, dispersate în roci sau dizolvate în ape. Mineralele cu conținut de potasiu, în urma dezintegrării radioactive a izotopului natural ${}^{40}\text{K}$ prin captură K, se transformă parțial în argon. De asemenea, radonul este degajat permanent de solurile cu conținut de zăcăminte radioactive, fiind antrenat în atmosferă și în apele subterane. Gazele rare, cu excepția radonului, se extrag din gazele naturale sau se obțin ca produse secundare la distilarea fracționată a aerului lichid (v. *Gaze rare*).

Metalele rare cuprind peste 50% din elementele metalice și, după proprietăți și răspîndire, pot fi clasificate : metale rare ușoare, greu fuzibile, disperse, lantanoide și elemente radioactive naturale.

a) *Metalele rare ușoare* cuprind *litiul* și *beriliul*, fiind răspîndite sub formă de minerale aluminosilicatice conținînd 5—12% **e.r.** sau mai puțin. Dezagregarea unor minerale atît de complexe necesită reactivi puternici, iar procedeul de extracție este confruntat cu separarea unor mase mari de oxizi de aluminiu și siliciu.

b) *Metalele rare greu fuzibile* cuprind : *titanul*, *zirconiul*, *vanadiul*, *niobiul*, *tantalul*, *molibdenul* și *wolframul* răspîndite sub formă de minerale de tipul sărurilor unor oxoacizi, mai rar de tipul oxizilor. Mineralele lor se pot concentra ușor, iar concentratele bogate în element util se pot prelucra bine prin procedee chimice.

c) *Metalele rare disperse* cuprind : *rubidiul*, *cesiul*, *galiul*, *indiul*, *taliul*, *germaniul*, *hafniul* și *reniul*, fiind caracterizate în general prin lipsa mineralelor proprii, iar cînd acestea există, nu prezintă importanță practică. Se extrag din deșeuri și din produsele intermediare de la prelucrarea minereurilor altor metale și substanțe minerale utile nemetalifere.

d) *Lantanoidele* se găsesc răspîndite mai ales sub formă de oxizi proprii în amestec cu oxizi de scandiu, ytriu, lantan și toriu, alcătuind așa-zisele *pămînturi rare*. Se extrag concomitent cu toriul din monazite (v. *Lantanoide*).

e) *Elementele radioactive naturale*, elemente cu $Z > 83$, aparțin celor trei familii radioactive ale uraniului, actiniului și toriului. Prelucrarea minereurilor și extragerea elementului radioactiv se face prin procedee chimice complicate (v. *Actinoide*, *Toriu*, *Uraniu*). Costul ridicat al materiilor prime cu conținut de **e.r.**, care reprezintă circa 90% din prețul de cost al **e.r.**, reclamă folosirea unor procedee tehnologice care să permită extragerea maximă a componentului util și valorificarea complexă a materiei prime. Deoarece minereurile și concentratele de **e.r.** sînt sărace în metal util și bogate în impurități, cea mai complicată problemă o constituie separarea cît mai completă în stare pură. De aceea, procedeele metalurgice includ un număr mare de stadii de purificare prin reprecipitări și redizolvări repetate sau prin folosirea unui număr mare de reactivi cu acțiune selectivă precum și prin utilizarea unor instalații speciale confecționate din materiale scumpe anticorozive, care să evite impurificarea. În unele cazuri, procedeele hidrometalurgice permit extragerea mai accentuată a **e.r.**, putînd fi utilizate direct pe concentratele primare sau chiar pe minereurile nepreparate. În general, schemele tehnologice de extragere a **e.r.** cuprind trei etape principale :

— dezagregarea minereurilor pe cale chimică, urmată de separarea parțială a **e.r.** sub o formă chimică ;

— obținerea compușilor chimici ai **e.r.** de diferite grade de puritate ;

— obținerea **e.r.** în stare elementară.

Dezagregarea celor mai importante tipuri de minereuri se realizează pe diferite căi :

— *cuarțul și majoritatea aluminosilicaților*, care nu reacționează sau reacționează greu cu aceste minerale, se descompun prin topire cu hidroxizi alcalini, rezultînd silicați și aluminosilicați solubili. Prin tratare cu apă, silicații alcalini trec în soluție, iar aluminosilicații hidrolizează precipitînd hidroxid de aluminiu greu solubil. Asemănător cu aluminiul se comportă și fierul din aluminosilicați, formînd feriți hidrolizabili, care, în final, precipită hidroxid de fier ;

— *sulfurile* e.r. de regulă se descompun prin tratare cu soluții de acizi minerali în prezența oxidanților, cînd sulful trece în soluție sub formă de sulfați. În funcție de mediul soluției, e.r. trec în soluție sau în precipitat. În unele cazuri se folosește topirea cu hidroxizi alcalini și lești erea cu apă ;

carbonații și oxizii, practic se dizolvă sau se descompun cu acizi minerali ;

— *fosfații* se solubilizează fie în acid mineral cu formare de acid fosforic, fie în alcalii, transformîndu-se în fosfați alcalini solubili.

Prezența impurităților în cantități de 1—10% în minereu sau în concentrat poate influența procesele tehnologice de separare a e.r., producînd scăderea sau îngreunarea extragerii metalului în formă pură.

Sin. *Metale rare*

Bibl. : Kisleakov, I. P., *Metalurgia metalelor rare*, Ed. Tehnică București, 1959 ; Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

ELEMENTE SEMIMETALICE, elemente chimice care, prin comportarea lor generală, ocupă o poziție intermediară între elementele nemetalice și metale și cuprind : *borul, siliciul, germaniul, arsenul, stibiul, seleniul* și *telurul*. Deși după aspect, adesea caracterizat prin luciu metalic, se apropie de metale, după structura cristalină se aseamănă mai mult cu elementele nemetalice. Toate e.s. sînt substanțe cristaline, dominate de fenomenul de alotropie, cu o chimie structurală foarte dificilă, greu de sistematizat și tendință accentuată la cele cu electronegativitățile apropiate de a carbonului, de a forma polimeri. Structural, au electronul distinctiv situat într-un orbital np^x, unde $n = 2-5$ iar $x = 1-4$. Principalele proprietăți fizice ale lor sînt date în tabelul 1. Borul se deosebește fundamental de restul elementelor din grupă, chimia lui fiind apropiată de cea a siliciului. Posedînd trei electroni în învelișul exterior, hibridizează frecvent sp^2, în toate combinațiile sale fiind legat covalent, el neputînd forma ioni de B^{3+} și săruri cu oxoacizii. Avînd deficiență de electroni la atomul central, el realizează cu ușurință legături de trei centre, cum este cazul în diboran, și legături B—B de mai multe centre în unii borani și în borul elementar. De altfel, borul elementar se distinge tocmai prin faptul că toate formele sale cristaline au ca unitate de bază structurală, icosaedrul constituit din 12 atomi de bor uniți prin legături covalente. Siliciul și germaniul au tendință accentuată de a forma covalențe în starea de oxidare (III) cea mai stabilă, prin intermediul unor orbitali hibrizi sp^3, în unele cazuri putînd folosi și orbitali *d* spre a realiza hibridizări de tip sp^3d^2, cum este cazul în $[SiF_6]^{2-}$ și $[GeF_6]^{2-}$. Spre deosebire de siliciu, care nu are predilecție de a forma cationi Si^{4+}, la germaniu acest caracter este mai atenuat. Caracteristic pentru atomul de siliciu este și faptul că, în SiO_2, ca de altfel în toți silicații, este legat tetraedric de patru atomi de oxigen, avînd numărul de coordinare 4. Siliciul și germaniul, întocmai ca și carbonul, dar într-o măsură mai mică, au capacitatea de a forma catene, cum sînt cele de tip Si_nH_{2n+2}, cu $n = 1-6$ (silani), și Ge_nH_{2n+2}, cu $n = 1-9$ (germani). Arsenul și stibiul metalic în forma metalică au o mare reactivitate și posibilități de a forma compuși pentacovalenți. Dispunînd de orbitali *d* în stratul de legătură, pot forma legături $d_{\pi} - p_{\pi}$ slabe sau moderate. Pe cînd seleniul formează modificații instabile nemetalice și una mai stabilă metalică, telurul există sub forma obișnuită ca metal. De altfel, în compuși cum sînt $TeCl_4$ și $TeBr_4$, cu proprietăți saline și p.t. relativ ridicate, sînt prezenți ioni de Te^{4+}. În grupă numărul de coordinare

Tabelul 1

Principalele proprietăți fizice ale elementelor semimetalice

	B	Si	Ge	As	Sb	Se	Tl
Numărul atomic	5	14	32	33	51	34	52
Masa atomică	10,81	28,086	72,59	74,92	121,75	78,96	127,60
Volumul atomic, $cm^3 \cdot /atom \cdot g$	4,6	12,1	13,6	13,13	18,4	16,5	20,5
Raza atomică, nm	0,098	0,132	0,137	0,139	0,159	0,117	0,137
Raza ionică, nm*	0,020	0,27	0,09	0,222**	0,245**	0,198	0,221
Electronegativitatea (după Pauling)	2,04	1,90	1,8	2,0	1,9	2,48	2,1
Densitatea, $g \cdot cm^{-3}$	2,45	2,49	5,35	3,9	5,3	4,82	6,25
Temperatura de topire, °C	2300	1410	958,5	817	630,5	220,5	449,5
Temperatura de fierbere, °C	2550	2477	2830	502 (subl)	1247	685	1390
Susceptibilitatea magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ c.g.s.	−0,69	−0,13	−0,30	−0,31	−0,87	−0,32	−0,46
Rețeaua cristalină (solid)	α-romboedrică β-romboedrică Pătratic	Cubic (diamant)	Cubic (diamant)	α-cubic γ-romboedric strat.	α-cubic γ-romboedric strat.	α-ortorombic β-monoclin	Romboedric catenar

* Se referă la starea de oxidare pozitivă corespunzătoare cu numărul grupei
** Se referă la starea de oxidare 3—.

crește, ajungînd la 6 în cazul $Te(OH)_6$, sau al unor halogenocomplecși $M^{II}[TeCl_6]$. Dintre e.s. numai seleniul și telurul se combină direct la cald cu hidrogenul molecular, formînd H_2Se, respectiv H_2Te, gaze toxice cu miros neplăcut. Sărurile lor, seleniurile și telururile, reacționează cu selen, respectiv telur, formînd *poliseleniuri* $M^I_2Se_n$ respectiv *politelururi* $M^I_2Te_n$. În schimb, arsenul reacționează numai cu hidrogenul în stare născîndă. În stare pulverulentă, e.s. încălzite în oxigen ard formînd dioxizi (SiO_2, GeO_2, SeO_2, TeO_2), iar arsenul și stibiul formează oxizi de tipul E_4O_6. Borul, siliciul și germaniul reacționează direct cu azotul la cald, arsenul numai în condiții speciale (descărcări electrice în azot lichid), iar stibiul, seleniul și telurul nu reacționează direct cu azotul, în schimb reacționează la cald cu amoniacul formînd azoturi. Toate e.s. se combină la cald cu sulful, formînd sulfuri, dar numai borul și siliciul se combină la cald direct cu carbonul. Spre deosebire de bor, care reacționează direct numai cu clorul formînd trihalogenuri, siliciul, germaniul, seleniul și telurul reacționează cu toți halogenii rezultînd tetrahalogenuri, EX_4, iar arsenul și stibiul formează pentahalogenuri EX_5, arsenul aprinzîndu-se în fluor chiar la −187°C, iar în clor întocmai ca și stibiul, ard la temperatura camerei. E.s. reacționează cu pulberile metalice la cald, formînd *boruri*, *siliciuri*, *arseniuri*, *seleniuri*, respectiv *telururi*, pe cînd stibiul formează aliaje. Toate e.s. au proprietăți reducătoare mai ales față de oxizi și halogenuri. Caracterul lor chimic se modifică în grupele din care fac parte o dată cu scăderea electronegativității și cu întărirea caracterului metalic. Dintre ele, seleniul și telurul manifestă tendința de a forma halogenocomplecși, al căror număr de coordinare la telur ajunge la 6. Spre deosebire de arsen, stibiu, selen, telur și bor care sînt oxidați de acidul azotic concentrat, siliciul și germaniul reacționează cu acidul sulfuric concentrat la cald sau cu topituri de carbonați și hidroxizi alcalini (reacție violentă la incandescență). De asemenea, borul mai reacționează cu hidroxizi alcalini în topitură, precum și cu apa regală. Cu excepția siliciului, care este al doilea element după oxigen ca răspîndire (28,0%), celelalte e.s. se află răspîndite în proporție de 10^{-3}—10^{-4}%, telurul fiind cel mai puțin răspîndit ($2 \cdot 10^{-7}$%).

Borul, siliciul, germaniul, arsenul se prepară prin reducerea oxizilor lor cu hidrogen sau prin metode metalotermice la diferite temperaturi, ori prin reducerea oxizilor, a sulfurilor, iar seleniul și telurul se obțin prin barbotarea de SO_2 prin soluții apoase ce conțin ioni de SeO_3^{2-}, respectiv Te^{4+}. E.s. și-au găsit aplicații deosebit de valoroase. Fiind excelenți semiconductori, siliciul și germaniul se utilizează ca tranzistori, în particular siliciul, și la confecționarea bateriilor solare; chiar și telurul în sistemul Te—Pb este bun tranzistor. Seleniul (Fe—Se) și telurul se folosesc ca redresori, iar seleniul la fabricarea celulelor fotoelectrice. O mare aplicabilitate au e.s. la elaborarea unor aliaje cum sînt cele cu stibiu pentru lagăre, (aliaje antifricțiune) sau pentru litere de tipar, unele conținînd și arsen, aliaje anticorozive pentru industria chimică, cum este ferosiliciul sau feroborul utilizat în tehnica nucleară pentru reglarea fluxului de neutroni în reactoarele nucleare. Compușii de selen și stibiu se folosesc ca pigmenți în pictură, cei de arsen și stibiu se folosesc în medicină, siliciul, borul și stibiul în cataliză, telurura de etil fiind un bun antidetonant în benzine, telurul la sinteza iodului radioactiv, compușii de siliciu la sinteza siliconilor, cei de arsen la sinteza unor antidăunători, borul ca acid boric și borax în industrie, dar mai ales ca borani, combustibili în rachetele cosmice. Vaste aplicații au silicații în industria materialelor de construcții, ceramică, sticlă etc.

Combinații

Hidruri. Dintre e.s., borul are capacitatea de a forma *borani*, compuși ce pot fi clasificați în două serii: B_nH_{n+4} și B_nH_{n+6}, conținînd legături tricentrice bielectronice B—H—B în diboran sau de tipul B—B—B în boranii superiori ce prezintă structuri de tip „cușcă". Boranii sînt substanțe volatile cu miros respingător, caracteristic, inflamabile în contact cu aerul, care degajă hidrogen în contact cu apa. Se utilizează drept combustibili în rachetele cosmice. Tot borul mai formează și *hidruroboruți* (borohidruri) de tipul $M^{n+}[BH_4]_n$; M = Li, K, Na, Be, Mg, Al, Ti, Th, U etc., în care este prezent ionul $[BH_4]^-$, substanțe stabile, nevolatile, cu caracter reducător. De asemenea se mai cunosc *borani policiclici și policiclici* ce conțin ionul $B_{12}H_{12}^{2-}$ cu structură tip cușcă, *carborani* de formulă generală: $B_{n-2}C_2H_n$ și *borazina* (ciclotriborazanul), $B_3N_3H_6$ izostructural cu benzenul, denumit și „benzen anorganic". Combinațiile siliciului și germaniului cu hidrogenul se numesc *silani* Si_nH_{2n+2}, $n = 1-6$, și *germani* Ge_nH_{2n+2}; $n = 1-9$, care conțin legături covalente Si—Si, respectiv Ge—Ge, precum și legături Si—H, și Ge—H cu caracter covalent. Sînt substanțe cu miros puternic respingător, germanii fiind mai puțin inflamabili și mai stabili la hidroliză ca silanii. *Arsina* $(AsH_3)^+$ și *stibina* $(SbH_3)^+$, gaze cu miros neplăcut de usturoi, foarte toxice, au caracter reducător, la cald se descompun în elemente, formează săruri de *arsoniu* $[AsR_4]^+$ și *stiboniu* $[SbR_4]^+$ rezultate prin coordinarea unor radicali organici la atomul central. *Hidrogenul selenat*, H_2Se, și *hidrogenul telurat*, H_2Te, gaze incolore, cu miros caracteristic, toxice, au caracter acid, H_2Se mai puternic decît H_2S iar H_2Te mai tare, comparabil cu acidul fosforic, acizi diprotici cu caracter reducător.

Halogenuri. E.s. formează halogenuri de tipul EX_n, unde $n = 1-6$. Siliciului îi corespunde și o clasă de halogenuri superioare denumită *polisilani perhalogenați* de tipul Si_nX_{2n+2}, foarte reactive, iar borului, *cloroboruri poliedrice* B_4Cl_4, B_8Cl_8 de tip „cușcă". Structura lor variază de la unghiulară (GeX_2), trigonală plană (BX_3) și tetraedrică (SiX_4, GeX_4). Legăturile covalente ($SiCl_4$), pe măsura creșterii numărului atomic Z, cu tendința de a deveni esențial ionice, odată cu creșterea caracterului metalic, astfel că GeX_2, SbX_3 și TeX_4 prezintă proprietăți saline marcante. La e.s. cu mai multe stări de oxidare se observă că halogenurile în trepte superioare (GeX_4, SbX_5) au caracter covalent mai pronunțat decît al celor inferioare (GeX_2, SbX_3). Datorită prezenței orbitalilor *d* în structura unor atomi centrali, halogenurile superioare formează cu ioni de halogeni, mai ales de F^-, ioni complecși cum sînt: $[SiF_6]^{3-}$, $[GeF_6]^{2-}$, $[SbF_6]^-$, $[TeCl_6]^{3-}$ etc.

Oxizi. E.s. în reacție cu oxigenul sau pe alte căi formează oxizi, dintre care cei mai importanți sînt B_2O_3, SiO_2, GeO, GeO_2, As_4O_6, As_4O_{10} $(Sb_2O_3)_n$, Sb_4O_6, Sb_4O_{10}, SeO_2, SeO_3, TeO_2 și TeO_3, substanțe solide, cristaline. În condiții normale, moleculele unor oxizi se găsesc dimerizate (E_4O_6 și E_4PO_{10} unde E = As, Sb), iar oxidul de stibiu (III) poate apare ca un polimer $(Sb_2O_3)_n$ cu structură în bandă. Extraordinar de stabil, B_2O_3 în stare topită poate acționa ca solvent neapos față de unii oxizi metalici. Dintre ei, As_4O_6 (la rece), As_4O_{10} și B_2O_3 se comportă ca anhidride acide. As_4O_6 (la cald), Sb_4O_{10}, SeO_2 și TeO_3 au caracter amfoter. As_4O_{10} este higroscopic și are caracter oxidant.

Oxoacizi. Spre deosebire de bor care generează oxoacizi cu număr de coordinare maxim trei (H_3BO_3), e.s. din perioadele 3,4 (Si, Ge, As, Se) formează oxoacizi cu număr de coordinare 4, iar cele din perioada 5 (stibiu, telur) cu numărul de coordinare 6.

Dintre oxoacizii borului, cel mai important este *acidul boric*, H_3BO_3, cristale albe-incolore, cu rețea hexagonal stratificată, ușor solubil în apă. La siliciu se cunosc: *acidul ortosilicic*, H_4SiO_4, acid slab, neizolabil din soluție, foarte puțin stabil, cu tendința de condensare chiar în soluție, trecînd în *acizii polisilicici* $H_2[Si_nO_{n+1}(OH)_{2n}]$ care se transformă în macromolecule tridimensionale denumite *soluri*; cînd gradul de condensare este înalt, se obțin *geluri*. Acestea prin încălzire se transformă în *silicagel*, substanță amorfă, dură, poroasă, cu proprietăți absorbante. În mod asemănător, germaniul formează *acidul ortogermanic*, H_4GeO_4, acid slab, neizolabil din soluție, și acizii metagermanici $H_2Ge_nO_{3n+1}$. Arsenul for-

mează doi oxoacizi: *acidul arsenos*, H_3AsO_3, amfolit, neizolabil din soluție, care se deosebește structural de omologul său cu fosfor (H_3PO_3), deoarece nu conține legături As—H, și *acidul arsenic*, H_3AsO_4 a cărui structură reamintește pe cea a acidului ortofosforic, ionul AsO_4^{3-} având o structură de tetraedru puțin distorsionat. Este un acid protic de tărie mijlocie, substanță cristalină, albă cu caracter oxidant. La stibiu se cunoaște *acidul hexahidroxostibic* $H[Sb(OH)_6]$, acid slab, neizolabil din soluție, al cărui ion $[Sb(OH)_6]^-$ se deosebește net de PO_4^{3-} și AsO_4^{3-}, având o structură octaedrică. La seleniu se cunosc: *acidul selenios*, H_2SeO_3, cristale prismatice hexagonale, acid diprotic mai slab ca acidul sulfuros și *acidul selenic*, H_2SeO_4, cristale ortorombice, albe, care conțin grupări tetraedrice SeO_4, ionul SeO_4^{2-} având structură asemănătoare cu a ionului SO_4^{2-}. În cazul telurului, pe lîngă *acidul teluros*, H_2TeO_3, acid slab, neizolabil în stare pură, se cunoaște *acidul ortoteluric*, $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O \sim H_2TeO_6$ care se deosebește structural de H_2SO_4 și H_2SeO_4, deoarece în stare solidă este constituit din molecule octaedrice $Te(OH)_6$ unite prin legături de hidrogen într-o rețea monoclină. Este un acid diprotic foarte slab. Prin deshidratare el trece în *acid metateluric polimerizat* $(H_2TeO_4)_n$, în care n atinge valoare 10.

Sin. *Semimetale*

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972, Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

ELEMENTE TRANSURANIENE, elemente radioactive artificiale situate în sistemul periodic după uraniu, deci cu $Z > 92$. Elementele cu $Z = 93—103$, respectiv: *neptuniu*, $_{93}Np$, *plutoniu* $_{94}Pu$, *americiu* $_{95}Am$, *curium* $_{96}Cm$, *berkeliu* $_{97}Bk$, *californiu* $_{98}Cf$, *einsteiniu* $_{99}Es$, *fermiu* $_{100}Fm$, *mendeleeviu* $_{101}Mv$, *nobeliu* $_{102}No$ și *lawrențiu* $_{103}Lr$, fac parte din familia actinoidelor (v. *Actinoide*). Totodată, elementele cu $Z > 103$, respectiv *rutherfordiu* $_{104}Rf$ și *hahniu* $_{105}Ha$, sînt elemente tranziționale *6d* și fac parte din seria a IV-a incompletă (v. *Rutherfordiu* și *Hahniu*). E.t. au numai izotopi radioactivi și se obțin pe cale artificială prin reacții nucleare (v. *Elemente artificiale*).

ELEMENTE TRANZIȚIONALE, metale care au electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-1)d$ sau $(n-2)f$ parțial ocupat cu electroni. Primele se numesc e.t. *d* iar celelalte e.t. *f*, respectiv *4f* și *5f*, alcătuind două familii de cîte 14 elemente: lantanoidele (v. *Lantanoide*) și actinoidele (v. *Actinoide*). E.t. de tip *d* sînt amplasate în sistemul periodic al elementelor (forma lungă a lui Werner), între grupele principale *IIA* și *IIIA*, formînd 3 serii de cîte 10 elemente și a patra serie incompletă (tabelul 1), fiecare serie începînd cu un element din grupa *IIIB* și terminînd cu un element din grupa *IIB* (cu excepția seriei a patra). În trecut, denumirea de e.t. era atribuită acestor metale, deoarece se considera că ele au proprietăți ce fac trecerea între metalele din blocul *s* și elementele din blocul *p*, în majoritate nemetalice. În prezent, este stabilit faptul că e.t. nu au caractere de tranziție ci sînt metale tipice, denumirea fiind justificată de locul pe care-l ocupă în sistemul periodic. E.t. din grupa *VIIIB* alcătuiesc 3 *triade*: triada fierului (Fe, Co, Ni), triada paladiului (Ru, Rh, Pd) și triada platinei (Os, Ir, Pt), ultimele două triade alcătuind *familia platinei*. Deoarece elementele platinice au proprietăți asemănătoare două cîte două pe verticală, se studiază pe *diade*: Ru—Os; Rh—Ir și Pd—Pt.

Structura electronică

E.t. de tip *d* au configurația electronică ideală a învelișurilor exterioare de tipul $(n-1)d^{1-10}\,ns^2$, cu electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-1)$. Această configurație electronică ideală nu este respectată de toate e.t. de tip *d*. Astfel, în cazul Nb, Cr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag și Au, se observă abateri în succesiunea completării cu electroni a orbitalilor *d*. Totodată, din configurația electronică a e.t. de tip *d*, se constată că numai metalele din grupele *IVB—VIIIB* satisfac principalele cerințe de a poseda în stare elementară sau de ioni orbitali $(n-1)d$ parțial ocupați cu electroni, spre a fi considerate e.t. veritabile. Sub acest aspect, metalele din grupa *IIB* (Zn, Cd, Hg) cu configurația electronică exterioară a atomilor, de tip $(n-1)\,d^{10}ns^2$, atît în stare elementară cît și în combinațiile pe care le pot forma în starea de oxidare (II) respectiv în (I) la mercur, avînd întotdeauna orbitalii *d* complet ocupați, nu pot fi considerate metale tranziționale veritabile. Chimia lor fiind foarte asemănătoare cu a e.t. *d*, în primul rînd tendința de a forma compuși coordinativi, situarea lor în cele trei serii de metale care alcătuiesc blocul *d*, obligă uneori să fie discutate împreună cu e.t. propriu-zise. În ce privește situația elementelor din grupa *IB* (Cu, Ag, Au), cu configurația electronică exterioară a atomilor de tip $(n-1)\,d^{10}ns^1$, deși în stare elementară atomii lor nu sînt e.t. veritabile, în unele stări de oxidare cum sînt Cu^{2+} $(3d^9)$ respectiv $Au^{3+}(5d^8)$ speciile ionice respective satisfac toate cerințele

Tabelul 1

Configurația electronică și stările de oxidare ale metalelor tranziționale d

Elementul	Configurația electronică	Starea de oxidare	Elementul	Configurația electronică	Starea de oxidare	Elementul	Configurația electronică	Starea de oxidare
$_{21}Sc$	$3d^14s^2$	3+	$_{39}Y$	$4d^15s^2$	3+	$_{57}La$	$5d^16s^2$	3+
$_{22}Ti$	$3d^24s^2$	2+,3+,4+	$_{40}Zr$	$4d^25s^2$	2+,3+,4+	$_{72}Hf$	$5d^26s^2$	2+,3+,4+
$_{23}V$	$3d^34s^2$	2+,3+,4+,5+	$_{41}Nb$	$4d^45s^1$	2+,3+,4+,5+	$_{73}Ta$	$5d^36s^2$	2+,3+,4+,5+
$_{24}Cr$	$3d^54s^1$	2+,3+,4+,5+, 6+	$_{42}Mo$	$4d^55s^1$	2+,3+,4+,5+, 6+	$_{74}W$	$5d^46s^2$	2+,3+,4+,5+,6+,
$_{25}Mn$	$3d^54s^2$	2+,3+,4+,5+, 6+,7+	$_{43}Tc$	$4d^65s^1$	2+,3+,4+,5+, 6+,7+,	$_{75}Re$	$5d^56s^2$	2+,3+,4+,5+,6+, 7+
$_{26}Fe$	$3d^64s^2$	2+,3+	$_{44}Ru$	$4d^75s^1$	2+,3+,4+,5+, 6+,7+,8+	$_{76}Os$	$5d^66s^2$	2+,3+,4+,5+,6+, 7+,8+
$_{27}Co$	$3d^74s^2$	2+,3+	$_{45}Rh$	$4d^85s^1$	2+,3+,4+	$_{77}Ir$	$5d^76s^2$	2+,3+,4+,6+
$_{28}Ni$	$3d^84s^2$	2+,3+	$_{46}Pd$	$4d^{10}5s^2$	2+,3+,4+	$_{78}Pt$	$5d^96s^1$	2+,3+,4+,6+
$_{29}Cu$	$3d^{10}4s^1$	1+,2+	$_{47}Ag$	$4d^{10}5s^1$	1+	$_{79}Au$	$5d^{10}6s^1$	1+,3+
$_{30}Zn$	$3d^{10}4s^2$	2+	$_{48}Cd$	$4d^{10}5s^1$	2+	$_{80}Hg$	$5d^{10}6s^2$	1+,2+

necesare, după cum în cazul elementelor din grupa *IIIB* (Sc, Y, La), cu configurație electronică exterioară $(n-1)d^1ns^2$, această cerință este satisfăcută numai în starea fundamentală. La fel se întîmplă și în cazul paladiului cu configurație electronică exterioară $4d^{10}5s^0$. Deși, dintre cele 105 elemente cunoscute, 61 sînt e.t., abundența lor în natură este mică. Cu excepția fierului (4,7%) și a titanului (0,6%) celelalte sînt răspîndite în scoarța terestră abia în proporție de 0,52%, majoritatea avînd o abundență de sub 0,01%, cum este cazul niobiului și al molibdenului (de ordinul 10^{-5}%), al aurului ($5 \cdot 10^{-7}$%) sau al hafniului și reniului, care nici nu au minerale proprii, însoțind elementele vecine din grupă.

Elementele platinice, parțial aurul și argintul și în mai mică măsură mercurul și cuprul, apar în natură în stare nativă. Majoritatea e.t. de tip *d* sînt răspîndite sub formă de compuși cum sînt:

— *Sulfurile*: Cu_2S — *calcozina*, Ag_2S — *argentitul*, ZnS — *blenda*, HgS — *cinabrul*, FeS_2 — *pirita*, $CuFeS_2$ — *calcopirita*, CuS — *covelina*, MoS_2 — *molibdenita*, CoAsS — *cobaltina*

— *Oxizii și hidroxizii*:

Cu_2O — *cupritul*, Fe_2O_3 — *hematitul*, $FeTiO_3$ — *ilmenita*

Mn_2O_3 — *braunitul*, Fe_3O_4 — *magnetita*, Mn_3O_4 — *hausmanita*

TiO_2 — *rutilul*, MnO_2 — *piroluzitul*, $HFeO_2 \cdot aq$ — *limonitul*

— *Săruri ale oxoacizilor*: (Mn, Fe)WO_4 — *wolframitul*, $CaWO_4$ — *scheelitul*, $PbMoO_4$ — *vulfenitul*, $ZrSiO_4$ — *zirconul*.

Proprietăți fizico-chimice

E.t. de tip *d* sînt metale tipice cu proprietăți specifice, constituind o clasă aparte deosebită de a metalelor de tip *s* și *p*. În stare solidă cristalizează în rețele metalice compacte de tip: cubică compactă (β-Sc, β-La,Cr, β-Fe, β-Co,β-Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag și Au), cubică centrată intern (β-Ti, β-Zr, β-Hf, V, Nb, Ta, α-Cr, α-Mo, α-W și α-Fe) sau hexagonal compactă (α-Sc, Y, α-La, α-Ti, α-Zr, α-Hf, β-Cr, β-Mo, Tc, Re, α-Co, α-Ni, Ru, Os, Zn, Cd). Caracteristic pentru e.t. este tendința de polimorfism, fiecare formă cristalină fiind stabilă într-un anumit domeniu de temperatură. Manganul prezintă modificații alotropice cu structuri cristaline diferite de cele trei tipuri menționate. În general e.t. de la începutul seriilor cristalizează în rețele hexagonale, cele de la mijloc în rețele cubice centrate intern și cele de la sfîrșitul seriilor în rețele cubice compacte. O serie de proprietăți ale e.t., cum sînt: duritatea, densitatea, fuzibilitatea, tenacitatea, conductibilitatea etc., depind în mod esențial de valența metalică, în sensul că, o dată cu creșterea ei, cresc și proprietățile respective. Deoarece valența metalică se referă la numărul de electroni cu care fiecare atom de metal participă efectiv la legături în rețeaua cristalină, fiind diferită de starea de oxidare a metalului în combinațiile sale, rezultă că tăria legăturii metalice crește cu numărul de electroni din stratul exterior. De asemenea, ea depinde de raza atomică și anume, valori mici ale acesteia conduc la legături puternice. Creșterea și apoi scăderea numărului perechilor de electroni din banda de legătură influențează proprietățile metalelor tranziționale, astfel că tăria legăturii crește de la grupa *IIIB* la grupa *VIB*, în același sens variind și temperaturile de topire și de fierbere, densitatea și duritatea. Totodată scad raza atomică, conductibilitatea electrică și termică. La grupele *VII B* — *IIB* se diminuează tăria legăturii metalice și în consecință vor scădea și temperaturile de topire și fierbere, densitățile și durităților, crescînd razele atomice și conductibilitățile electrice și termice (tabelul 2). Cele mai dure e.t. de tip *d* sînt Re(7,4), Os (7,0) și Ir(6,5), iar cele mai grele, metalele cu rază atomică medie: V(6,3), Zr (6,53), urmate de cele cu rază atomică relativ mică: Pd(12,0), Rh(12,4), Hf(13,07), Hg(13,6), Ta(16,6), Au(19,3), Pt(21,4), Ir(22,5) și Os(22,6). Dintre e.t. de tip *d*, cele mai refractare sînt: W(3410°C), Re(3150°C), Os(3000°C), Mo(2620°), iar cele mai înalte temperaturi de fierbere le au: e.t. din perioada VI urmate de cele din perioadele V și IV: W(5930°C), Re(5500°C), Os(5500°C), Ta(5425°C), Ir(5300°C), Hf(5280°C) etc. Cea mai bună conductibilitate termică o au: Ag(1,0), Cu(0,94), Au(0,75), W(0,40), iar cea mai bună conductibilitate electrică: Ag(63,9), Cu (55,6), Au(38,5) etc.

Tabelul 2

Principalele proprietăți fizice ale elementelor tranziționale

Seria 3*d*	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Duritate (scara Mohs)	Mică	4,0	6,0	5,0	5,6	4,5	5,5	5,0	2,5	2,5
Densitate, g/cm³ la 20°C	3,1	4,50	6,3	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,96	7,1
Temperatură de topire, °C	1397	1725	1715	1920	1249	1535	1480	1455	1083	419
Temperatură de fierbere, °C	2400	3260	3450	2300	2030	2735	3100	2840	2595	907
Potențial redox standar l M^{n+}/M, V	1,88	−0,95	—	−0,74	0,79	−0,44	−0,277	−0,25	0,337	−0,763
Seria 4*d*	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Duritate (scara Mohs)	Mică	6,7	6,0	5,5	—	6,5	6,0	4,8	2,7	2,0
Densitate, g/cm³ la 20°C	4,34	6,53	8,4	10,4	11,5	12,2	12,4	12,0	10,0	8,6
Temperatură de topire, °C,	1497	1860	2420	2620	2127	2500	1966	1552	960,8	321
Temperatură de de fierbere, °C	2500	4750	4930	3700	2300	4900	4500	3980	2210	768
Potențial redox standard, M^{n+}/M, V	−2,37	−1,53	−0,6	−0,2	0,60	0,45	0,6	0,987	0,79	−0,43
Seria 5*d*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Duritate (scara Mohs)	Mică	—	6,0	4,5	7,4	7,4	7,0	6,5	2,5	1,5(−82°C)
Densitate, g/cm³ la 20°C	6,2	13,07	16,6	19,3	20,5	22,6	22,5	21,5	19,3	13,6
Temperatură de topire, °C	887	2230	3010	3410	3150	3000	2454	2454	1063	−38,84
Temperatură de fierbere, °C	1800	5280	5425	5930	5500	5500	5300	4530	2970	357
Potențial redox standard, M^{n+}/M, V	−2,52	−1,68	−0,7	−0,11	+0,34	+0,85	+1,1	+1,20	+1,68	+0,854

Potențialele redox ale e.t. din grupele III*B*—VII*B*, cu excepția wolframului, tehnețiului și reniului, au valori negative, multe dintre ele putînd funcționa ca reducători puternici (tabelul 3). Spre deosebire de acestea, elementele platinice din grupa VIII*B*, precum și cuprul și mercurul, cu potențiale redox pozitive, au caractere de metale nobile, puțin reactive. Volumele și razele atomice ale e.t. de tip *d*, în comparație cu a celorlalte elemente, au valori mici. De-a lungul seriilor razele atomice scad odată cu creșterea numărului atomic, bazic, pe cînd în stările de oxidare superioare, combinațiile au legături predominant covalent și caracter acid. Complecșii e.t. de tip *d* sînt în majoritatea cazurilor paramagnetici, datorită existenței în structura lor a electronilor *d* necuplați. La fier, cobalt și nichel apar proprietăți feromagnetice, iar în Cr, MnF_2, Fe_3O_4 și FeS, antiferomagnetice. De asemenea, unele combinații din clasa oxizilor, nitrurilor, sulfurilor, telururilor și altele au excelente proprietăți semiconductoare. Deosebit de valoroasă este și capacitatea e.t. de tip *d* de

Tabelul 3

	III	IV	V	VI	VII	VIII			II	I
3	Sc 2,08	Ti Ti^{3+} 1,63	V V^{3+} V^{5+} 0,87	Cr Cr^{2+} Cr^{6+} 0,74	Mn Mn^{2+} 1,05	Fe Fe^{2+} Fe^{3+} 0,44	Co Co^{3+} 0,23	Ni 0,25	Cu Cu^{+} -0,34	Zn 0,76
4	Y 2,37	Zr 1,56	Nb 1,1	Mo 0,2	Tc -0,24	Ru -0,4	Rh -0,8	Pd -0,99	Ag -0,80	Cd 0,40
5	La 2,52	Hf 1,70	Ta 0,81	W -0,11	Re -0,25	Os -0,85	Ir -1,15	Pt -1,2	Au 1,42	Hg 0,85

pînă spre sfîrșitul seriilor, cînd se constată o ușoară creștere a valorilor acestora. Fenomenul este atribuit creșterii sarcinii nucleare efective de-a lungul fiecărei serii, care la rîndul ei este o consecință a ecranării relativ slabe a unui electron *d* prin altul. De aceea, în atomii e.t. de tip *d*, electronii exteriori numai parțial ecranați simt creșterea în sarcina nucleară. Între razele atomice și implicit volumele atomice ale elementelor 4*d* și 5*d* există o diferență foarte mică în comparație cu cea dintre elementele 3*d* și 4*d*. Diferența mică dintre razele e.t. 4*d* și 5*d* este o consecință a contracției lantanoidelor. Din cauza aceasta, o serie de proprietăți cum sînt energiile de rețea, potențialele de ionizare, energiile de solvatare etc. sînt foarte asemănătoare pentru elementele 4*d* și 5*d*. În general, chimia e.t. de tip *d* precum și ionii și moleculele înconjurătoare sînt influențați în mare măsură și de existența electronilor distinctivi situați în orbitali voluminoși de tip *d*, astfel încît comportarea lor chimică trădează caracterul predominant metalic. De aceea, stările de oxidare tipice ale e.t. sînt cele pozitive, starea de oxidare negativă și cea zero apar mai rar, numai în complecși. Avînd potențiale de ionizare mici (6—9eV), e.t. de tip *d* pierd ușor electronii spre a se transforma în ioni pozitivi, cînd pot avea configurația electronică a gazului rar precedent (Sc^{3+}, V^{3+}, La^{3+}, Ta^{4+} etc.) sau o configurație de gaz rar plus 10 electroni *d* (Cu^{+}, Ag^{+}, Zn^{2+} etc.) în unele stări de oxidare, neavînd un înveliș de gaz rar. Caracteristic e.t. de tip *d* este faptul că ele prezintă o gamă largă de stări de oxidare, care diferă între ele printr-o unitate (tabelul 1). De exemplu, la crom se cunosc toate stările de oxidare de la 0 la 6+ iar la mangan de la 0 la 7+. De regulă, stările de oxidare maxime ce corespund cu numărul grupei în care se află e.t. se obțin mai ales în oxizi cum este cazul la ruteniu și osmiu care formează RuO_4 și OsO_4, corespunzător stării de oxidare (VIII). Pe de altă parte, în celelalte combinații simple cum sînt halogenurile, ele nu formează compuși în toate stările de oxidare posibile. Dintre elementele unei grupe secundare, capul grupei prezintă cea mai mare stabilitate în compușii cu starea de oxidare cea mai mică, de exemplu Mn(II) la elementele din grupa VII*B*, celelalte elemente preferînd stările de oxidare superioare: Tc(VII), Re(VII). Totodată, în stările de oxidare inferioare, mai ales la elementele din seria 3*d*, combinațiile au legături predominant ionice și caracter a forma aliaje între ele (ferotitan, ferovanadiu, ferocrom ferowolfram), precum și cu unele elemente nemetalice (C, Si, N, P) cum este *cementita*—Fe_3C, ferosiliciul și altele. Prezența electronilor necuplați în orbitalii *d* le atribuie și alte proprietăți cum ar fi culoarea foarte variată a ionilor, cu excepția celor cu configurații d^0 și d^{10}, care sînt incolori. De altfel chiar numele unor e.t. reflectă această proprietate. De exemplu, numele de crom derivă de la grecescul *chroma*-culoare, iar cel de rodiu de la *rhodeos*—roz-roșu etc. Totodată, culoarea depinde și de natura moleculelor sau a ionilor înconjurători, respectiv a solventului. Astfel, sărurile de $CoCl_2$ anhidre, de culoare albastră-deschisă, hidratate devin roșii, cele de $CuCl_2$, brun-închise anhidre, în soluție apoasă prezintă culoare albastră etc. Schimbarea de culoare se datorește hidratării ionilor metalici cînd rezultă aquacation colorați. De exemplu:

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ *albastru*; $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ *verde*;

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ *violet-verde*; $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ *roz*;

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ *slab-verde*; $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ *violet verde*

În cazul ionilor de e.t. cu capacitate mare de complexare, în soluții apoase se stabilesc echilibre între mai multe specii de aquaioni, fenomen cunoscut sub denumirea de *izomerie de hidratare*. E.t. de tip *d* au o capacitate remarcabilă de a forma compuși coordinativi mono- sau polinucleari, omogeni sau micști, cu liganzi anorganici sau organici mono- sau polidentați, printre care un loc de bază îl au compușii de cobalt (III) și (IV). În esență sînt complecși de tip anionic, cationic sau neelectroliți, cu numere de coordinare cuprinse între 2 și 8, mai frecvenți fiind cei hexacoordinați, urmați de compușii tetra- și dicoordinați. În afară de complecșii clasici de tip Werner-Mlolati, un loc important îl ocupă chelații metalici, clusterii, metalcarbonilii, complecșii metalorganici, izo- și heteropolianionii, aducții, complecșii moleculari, iar dintre cei care au stîrnit un viu interes în rîndul specialiștilor, criptații generați de liganzi macrociclici sau macropolicicilici. Caracteristic este faptul că în unii complecși, cum sînt meta-

carbonilii, e.t. poate fi în stare de oxidare (0). Alteori, combinațiile complexe stabilizează unele stări de oxidare puțin obișnuite ale unor e.t. De exemplu, compusul $[Fe(diars)_2X_2]X_2$, unde $X = Cl$, Br, stabilizează fierul (IV), $Cs_2[CoF_6]$ stabilizează cobaltul (IV), iar $K_2[NiF_6]$ și $K[NiIO_6]$ stabilizează nichelul (III), $K_4[Ni_2(CN)_6]$ și $[NiCl\{P(C_6H_5)_3\}_2]$, nichelul (I). La unele e.t. capacitatea de a forma halogenocomplecși este așa de mare încît halogenurile simple se obțin foarte greu, cum este cazul celor de aur(III) și platină (IV), deoarece cu urme de halogenuri alcaline sau hidracizi corespunzători se complexează, formînd ioni $[AuX_4]^-$ respectiv $[PtX_6]^{2-}$; uneori nu se obțin decît halogenocomplecși, cum este cazul la paladiu (IV) care, deși nu formează tetrahalogenuri, generează halogenocomplecși de tipul $M^I_2[PdX_6]$; $X = Cl$, Br, sau la mangan (V) care, în loc de pentahalogenuri, formează complecși de tipul $M^I[MnF_6]$. O altă caracteristică importantă a e.t. din grupele IV*B*—VIII*B* este capacitatea remarcabilă de a forma cu elementele nemetalice sau semimetalice (H, B, C, N) compuși interstițiali caracterizați în general prin înaltă refractaritate, duritate mare și proprietăți anticorozive.

Compuși interstițiali

— *Hidrurile interstițiale* sînt faze de soluții solide de hidrogen în metal, nestoechiometrice, cu aspect metalic și culoare alb-argintie pînă la cenușiu-neagră, sfărîmicioase, cu conductibilități apropiate de ale metalului de bază. Cele mai interesante sînt ale e.t. din grupele IV*B*—V*B*, care păstrează rețeaua metalului de origine. Dintre ele, cele de vanadiu, în stare pulverulentă, se aprind ușor, iar în contact cu apa, CO_2 sau hidrocarburile clorurate reacționează cu explozie puternică. Din grupa VI*B* numai cromul absoarbe hidrogen chiar la temperatura camerei. Dintre metalele platinice, paladiul absoarbe cel mai bine hidrogenul, respectiv un volum de paladiu absoarbe 2800 volume de hidrogen la temperatura camerei. Deși platina absoarbe cantități mai mici de hidrogen, platina platinată (acoperită electrolitic cu platină spongioasă) se utilizează ca electrod de referință pentru determinarea potențialelor redox ale metalelor.

— *Borurile interstițiale* sînt soluții nestoechiometrice ale căror rețele conțin atomi de bor izolați, sub formă de lanțuri sau planuri. Ele sînt de tip M_4B, M_3B, M_2B, MB_2 și MB, cu aspect metalic, de culoare cenușie-neagră, cu duritate apropiată de a diamantului (TiB_2, CrB, MoB, WB), cu temperaturi înalte de topire cum sînt HfB_2(3250°C) și TaB_2 (3150°C). Se utilizează ca substanțe refractare în tehnica aeronautică și spațială, ca aliaje dure în industria construcțiilor de mașini și ca materiale anticorozive (VB_2, NbB_2, TaB_2) în industria chimică.

— *Carburile interstițiale*, substanțe opace, nestoechiometrice, cu aspect metalic și puncte de topire înalte ce ajung la, 3900°C (NbC, TaC) și durități mari (TiC, ZrC, NbC, WC), extrem de rezistente la agenți chimici (WC, MoC, Mo_2C, W_2C). Se utilizează ca materiale abrazive, aliaje supradure, substanțe refractare.

— *Azolurile interstițiale*, substanțe cu aspect metalic, dure, în special cele de tip MN ale e.t. din grupele IV*B* și V*B*, cu p.t. înalte (2300—3440°C), extrem de inerte față de agenții chimici (TiN). Se utilizează la obținerea de metale dure, ca materiale abrazive și refractare.

Alte combinații ale e.t. de tip d

— *Oxizii.* E.t. de tip *d*, caracterizate prin posibilitatea de a funcționa în mai multe stări de oxidare, generează mai multe specii oxidice, rutenul și osmiul putînd atinge starea maximă de oxidare (VIII) în tetroxizii RuO_4, OsO_4. Majoritatea acestor oxizi sînt alcătuiți din rețele cristaline ionice sau covalente, un număr restrîns de oxizi, avînd structuri moleculare în lanțuri sau stratificate. La oxizii e.t. din grupele III*B*—V*II* stabilitatea termodinamică crește în grupă cu creșterea numărului atomic, La_2O_3, HfO_2 și Ta_2O_5 fiind mai stabili decît omologii din grupele de care aparțin. Prin disociere termică, oxizii superiori mai puțin stabili trec în oxizi inferiori sau în oxizi dubli mai stabili. De exemplu:

$$2CrO_3 \xrightarrow{550°C} Cr_2O_3 + 3/2O_2$$

Unii oxizi, (VO, MoO_2, ReO_3), prin încălzire, disproporționează. De exemplu:

$$3ReO_3 \underset{}{\overset{300°C}{\rightleftharpoons}} ReO_2 + Re_2O_7$$

Prin încălzire îndelungată, oxizii inferiori se pot oxida la oxizi superiori sau se transformă în oxizi dubli. De exemplu:

$$6FeO + 3/2O_2 \xrightarrow{200-300°C} 3Fe_2O_3 \xrightarrow{1470°C} 2Fe_3O_4$$

Majoritatea oxizilor e.t. de tip *d* sînt substanțe greu fuzibile. Cele mai înalte puncte de topire le au oxizii de tip M_2O_3; M = Y, La, Lu, MO_2; M = Hf, Zr, V. Oxizii cu structuri moleculare (CrO_3, M_2O_7; M = Mn, Tc, Re; MO_4: M = Ru, Os) și oxizii metalelor nobile au temperaturi de topire joase, Mn_2O_7 fiind singurul oxid metalic care în condiții normale se află în stare lichidă (p.t. — 20°C). Oxizii e.t. de tip *d* în stările de oxidare inferioare (II și III) au culori închise (verde, brun, negru) iar în stările de oxidare superioare culori deschise (roșu, portocaliu, galben). Cu cîteva excepții ei sînt paramagnetici. Dintre ei, CrO_2 și Fe_3O_4 sînt feromagnetici, Cr_2O_3, CoO, FeO, MnO și NiO sînt antiferomagnetici în anumite domenii de temperatură, iar MnO_2, AgO, Cu_2O, ZnO și alții au proprietăți semiconductoare. ZnO are proprietăți fotochimice iar MoO_3 este birefringent. Oxizii e.t. de tip *d* în stările de oxidare joase au caracter bazic. Acesta se accentuează pe măsură ce crește starea de oxidare a e.t. De exemplu:

CrO	Cr_2O_3	CrO_2	CrO_3
Bazic	Amfoter	Amfoter	Acid

Greu solubili în apă, oxizii bazici se dizolvă în majoritate în acizi minerali, iar cei de cupru (I) și argint (I) se solubilizează prin complexare în amoniac și cianuri alcaline. Oxizii în stări de oxidare intermediare prezintă caracter amfoter, fiind solubili în acizi minerali și hidroxizi alcalini cu formare de tetra- sau hexahidroxocomplecși solubili $[M(OH)_4]^{2-}$; $[M(OH)_6]^{2-}$. Oxizii în stări de oxidare superioare, cu structuri moleculare, manifestă caracter acid, unii dintre ei (CrO_3, MnO_3, Mn_2O_7, Tc_2O_7, Re_2O_7) comportîndu-se cu apa ca anhidride acide. În natură se găsesc răspîndiți oxizi ai titanului (TiO_2 — *rutil*), ai manganului (Mn_2O_3 — *braunit*, MnO_2 — *piroluzită*, Mn_3O_4 — *hausmenită*) și ai fierului (Fe_3O_4 — *magnetită*, Fe_2O_3 — *hematită*). În general, ei se obțin prin oxidarea metalelor cu oxigen la cald, cu vapori de apă, la temperaturi ridicate, cu agenți oxidanți, prin oxidare anodică, prin descompunerea termică a unor compuși (carbonați, hidroxizi etc.), prin prăjirea sulfurilor, prin hidroliza unor compuși cu apă. Oxizii e.t. în stări de oxidare inferioare se obțin prin disocierea termică sau reducerea termică a celor superiori, iar oxizii în stări de oxidare superioară se obțin prin încălzirea în aer a oxizilor inferiori, calcinarea sau oxidarea chimică ori anodică a unor compuși. Oxizii e.t. de tip *d* se utilizează în industria metalurgică la prepararea metalelor, în industria materialelor refractare (TiO_2, ZnO), izolatori pentru bujii (Ta_2O_5), în industria sticlei (Nb_2O_5, Ta_2O_5, ZrO_2), în industria ceramică (Nb_2O_5, Co_3O_4, ZnO_2, Cr_2O_3, NiO), în catalizî (V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, MnO_2, ZnO, NiO), în industria pigmenților (TiO_2, Pb_3O_4, Fe_2O_3, PbO, ZnO), în electronică și electrotehnică, medicină și cosmetică etc.

— *Halogenurile.* E.t. *3d*, în stările de oxidare inferioare (II, III), exceptînd vanadiul, la care nu s-au sintetizat dihalogenuri, formează compuși cu toți halogenii. Numai manganul și cobaltul genereazâ doar trifluoruri și tribromuri, iar la nichel nu se cunoaște nici o trihalogenură. E.t. *4d* formează trihalogenuri cu toți halogenii, cu excepția triiodurii de molibden. Dihalogenuri se cunosc numai la zirconiu, tehnețiu și paladiu, iar la molibden (II) ele se constituie sub formă de compuși de tip cluster. La e.t. *5d* tendința de a forma dihalogenuri este comparabilă cu a celor *4d*, cu precizarea că tantalul este singurul element din grupa V*B* care dă naștere la dihalogenuri cu toți halogenii în afară de iod. Trihalogenurile sînt puține numeroase (HfI_3, $OsCl_3$, PtF_3). Numai lantanul, iridiul și aurul formează toate speciile de trihalogenuri. Wolframului (II și III) și reniului (III) le corespund combinații de tip cluster. Tendința e.t. de a forma halogenuri în stările de oxidare înalte crește în grupe cu numărul atomic și cu specia de halogen de la iod la fluor, fapt bine evidențiat la reniu și osmiu care realizează ReF_7 și OsF_8 în stări de oxidare corespunzătoare cu numărul grupei. Unele e.t. în compuși cu halogenii grei, cum sînt cuprul și aurul, nu pot genera decît ioduri în stările de oxidare inferioare (I), respectiv CuI și AuI. Majoritatea halogenurilor de e.t. *d* cristalizează în rețele tridimensionale : cubice (tip NaCl, CaF_2, blendă, ReO_3), tetragonale (tip rutil) și hexagonale (tip PdF_3) ; în rețele stratificate hexagonale (tip CdI_2, BiI_3), romboedrice (tip $CdCl_2$) ; moleculare (α-ZrF_4, HfF_4, $NbCl_5$, $TaCl_5$ etc.), sau catenare ($BeCl_2$, $PdCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$). Halogenurile e.t. *d* au solubilități foarte diferite în apă. Printre cele mai greu solubile se află fluorurile de cupru (I), aur (I), difluorurile de crom, mangan, zinc, cadmiu și elemente platinice, trifluorurile de scandiu, ytriu, lantan și crom. Printre clorurile, bromurile și iodurile greu solubile se află cele de Hg_2X_2 ; X = Cl, Br, I, halogenurile de cupru (I), argint (I) cu excepția AgF, majoritatea dihalogenurilor de elemente platinice. În stările de oxidare superioare, halogenurile e.t. *d*, cu legături predominant covalente, sînt solubile în solvenți organici (alcooli, eteri, benzen etc.), iar cele greu solubile pot fi solubilizate cu ajutorul agenților complexanți (amoniac, cianuri alcaline etc.). Din soluții concentrate, multe halogenuri separă cristalohidrați ($MnI_2 \cdot nH_2O$; $n = 8, 6, 4, 2,1$ etc.), iar o parte dintre ele sînt higroscopice ($NbBr_5$, TaF_5, WF_4, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiBr_2$ etc.) sau delicvescente ($TiCl_2$, $MnCl_2$, $CuBr_2$ etc). Cu excepția halogenurilor ionice, toate celelalte halogenuri solubile, în contact cu apa și cu aerul umed hidrolizează, formînd săruri bazice sau hidroxizi. Dihalogenurile de titan, zirconiu și vanadiu hidrolizează în soluții apoase, oxidîndu-se simultan la oxihalogenuri de tip MOX cu degajare de hidrogen :

$$MX_2 + H_2O \rightleftharpoons MOX + HX + 1/2\,H_2$$

Astfel de oxihalogenuri se obțin și direct prin hidroliza trihalogenurilor. În cazul hidrolizei tetrahalogenurilor se obțin săruri bazice în care sînt prezenți ioni de TiO^{2+} — *titanil*, ZrO^{2+} — *zirconil* respectiv HfO^{2+} — *hafnil*, iar prin hidroliză avansată se obțin dioxizi hidratați $MO_2 \cdot nH_2O$. La crom (VI) tendința de hidroliză este atît de puternică, încît nu se pot separa d. decît oxihalogenuri de tipul CrO_2X_2 care conțin ionul CrO_2^{2+} — *cromil*. Halogenurile e.t. de tip *d* se remarcă prin capacitatea de a forma combinații complexe cu numere de coordinare cuprinse între 2 și 8. Dintre metodele de sinteză a halogenurilor e.t. de tip *d*, cele mai importante sînt: acțiunea halogenilor asupra pulberilor metalice sau a unor compuși metalici la temperaturi determinate de specia metalului și de halogen, din halogenuri superioare prin disociere termică sau reducere, prin disproporționare, oxidarea halogenurilor inferioare sau prin acțiunea hidracizilor asupra metalelor ori a unor compuși (oxizi, hidroxizi, carbonați, sulfuri). În principal, halogenurile e.t. se utilizează la prepararea celorlalte combinații, în special a compușilor coordinativi, la obținerea metalelor prin metalotermie, în calitate de catalizatori, agenți de condensare în chimia organică, în medicină, ca fungicide și altele.

Sin. *Metale tranziționale*

Bibl. : Spacu, P., Stan, M., ș.a., *Tratat de Chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984 ; Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

ELEMENTE TRASOARE, izotopi radioactivi și stabili ori grupuri ale acestora, care, introduși în structura unor substanțe și materiale, în poziții și cantități cunoscute, indică *cantitativ sau calitativ* stadiul, evoluția și modul de realizare a reacțiilor și transformărilor fizico-chimice suferite de acestea, precum și grupările funcționale participante la proces. Actualmente, metodele de studiu și procesele tehnologice din diferite domenii, bazate pe tehnica e.t., au primit o largă răspîndire, fiind unanim recunoscute ca un instrument modern și eficace de investigație științifică și tehnologică (v. *Compuși marcați* și *Compuși radiofarmaceutici*). Dintre utilizările și domeniile de aplicație mai importante ale e.t. menționăm, următoarele :

1. Sinteza combinațiilor chimice, determinarea structurii

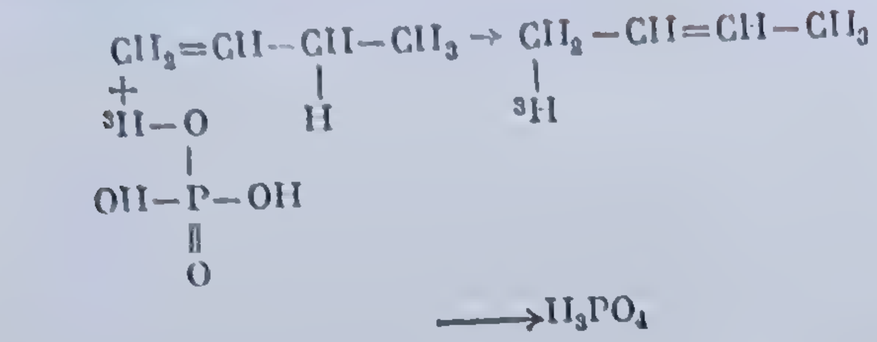
Metoda e.t. permite : studiul distribuției atomilor, grupărilor de atomi, a moleculelor sau a masei de substanță între diferite părți ale sistemului (faze, combinații chimice etc.), analiza cantitativă sau calitativă a compoziției fazelor, determinarea parametrilor fizico-chimici, transferul de atomi și molecule dintr-o componentă în alta a sistemului, determinarea vitezei de reacție, mecanismul și cinetica reacțiilor chimice. De asemenea, în studiile chimice, metoda e.t. este utilizată pentru determinarea structurii moleculelor, a unor proprietăți fizice și chimice ale combinațiilor chimice, în procese fizico-chimice ca : absorbția, cromatografia, electroliza, electroforeza, determinarea constantei de echilibru, de distribuție, de difuzie, de schimb ionic, a vitezei de evaporare, schimbul izotopic, tăria legăturilor chimice etc. Măsurînd proprietățile e.t., ca de exemplu radioactivitatea (în cazul izotopilor radioactivi) sau masa moleculară (în cazul izotopilor stabili) se pot obține informații importante privind reacțiile chimice — evoluția, viteza, formarea de noi legături chimice, noi combinații etc. În acest scop, la folosirea e.t. radioactive și pentru obținerea unor rezultate măsurabile se impune lucrul cu o anumită cantitate optimă de trasor radioactiv, care se poate calcula (în mCi) cu ajutorul relației :

$$C_t = \Lambda \frac{V_o}{V} \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{100}{\varphi} \cdot \frac{1}{3{,}7 \cdot 10^7 \cdot 60}\ ,\ \text{mCi}$$

în care Λ este activitatea probei de e.t. introdusă în sistem ; V_o și V — volumele sau masele substanței de cercetat și respectiv ale probei ; p — fracția de izotop radioactiv care va intra în componența substanței de cercetat (în %) ; φ — coeficientul de înregistrare (contorizare) a radiației emise de e.t. radioactiv. *Exemple* : a) *Studiul tautomeriei* prin intermediul metodei e.t. de schimb izotopic. Se știe că schimbul de atomi de hidrogen între combinațiile organice și apă, în condiții normale, are loc numai din grupările cu atomi H labili —OH, —NH, —SH, dar nu și cu atomi H legați de carbon. În acest sens s-a experimentat și s-a confirmat absența tautomeriei la o serie de combinații chimice : glioxal, acetoximă, etc.

b) *Studiul mecanismului de izomerizare.* Izomerizarea 1-butenei are loc sub acțiunea acidului ortofosforic, care, dacă conține un marcaj cu tritiu, se poate pune în evidență reacția de izomerizare, prin aceea că tritiul trece în grupa metil

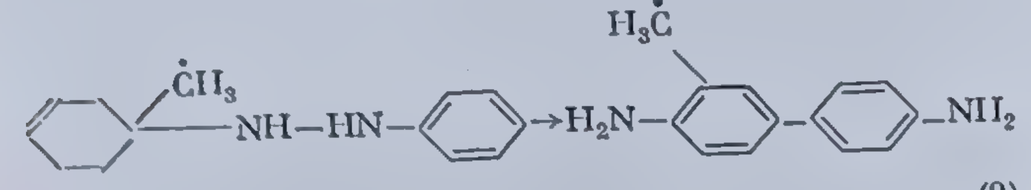
conform schemei de reacție:



(1)

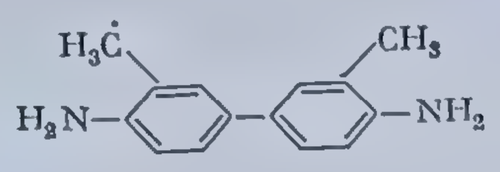
din care se observă că acidul fosforic participă direct în reacția de izomerizare.

c) *Studiul mecanismului de transpoziție* se bazează pe schimbul izotopic și distribuția e.t. din substanța inițială în substanța finală. Astfel studiul transpoziției benzidinice s-a realizat folosind marcajul cu carbon-14 în grupa CH_3- :



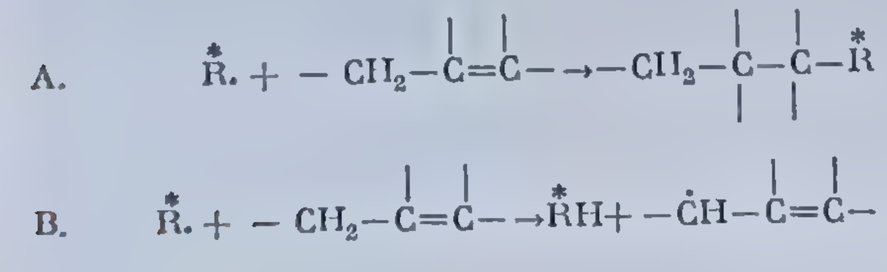
(2)

și s-a pus în evidență absența unei transpoziții încrucișate care ar fi dus la formarea compusului :

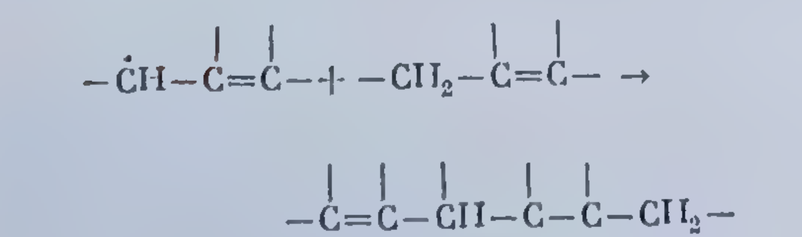


dacă s-ar fi produs prin mecanism intermolecular. Acest fapt confirmă mecanismul că transpoziția are loc intramolecular și nu prin intermediul fragmentării.

d) *Studiul mecanismului în reacții propagate de radicali liberi*, de exemplu reacția de polimerizare prin radicali liberi poate avea loc pe două căi :

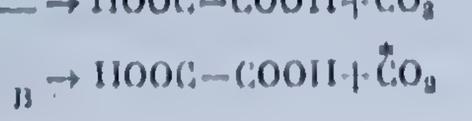


(4)



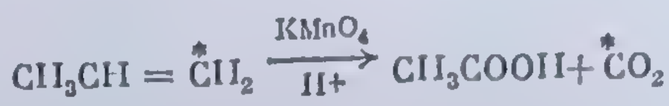
Studiul cu e.t. radioactive a dovedit că reacția de polimerizare, în acest caz, are loc prin varianta B, care dă radicali alilici mai stabili decît cei alchilici din mecanismul A.

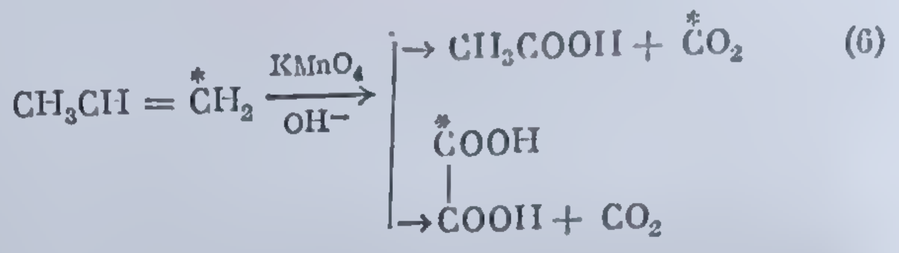
e) *Studiul mecanismului redox.* Acidul propionic este oxidat de către permanganatul de potasiu, în mediu alcalin, după unul din mecanismele :



(5)

Cu ajutorul e.t., în acest caz carbonul-14, s-a stabilit că formarea CO_2 rezultat în urma reacției redox are loc numai din carbonul grupei carboxil (calea B). De asemenea, oxidarea în mediu acid a propenei cu permanganat duce la formarea CO_2 numai din atomi de carbon marginali cu dublă legătură, pe cînd, în mediu alcalin, oxidarea poate merge pe două căi : prima identică cu cea din mediu acid iar a doua cu formare de CO_2 și din alți atomi de carbon :





(6)

2. Aplicații în chimia analitică

În chimia analitică tehnica e.t. se aplică în soluționarea multor probleme care ar fi fie dificil de rezolvat prin alte tehnici și metode, fie uneori imposibile. Dintre utilizările e.t. enumerăm : determinarea produsului de solubilitate, determinarea constantelor de instabilitate a unor complecși, analiza cantitativă a unor elemente și substanțe în soluții mixte prin diluție izotopică (v. *Diluție izotopică*), determinarea gradului de absorbție, titrări radiometrice etc. Titrarea radiometrică (spre deosebire de titrarea obișnuită, folosită în volumetrie), se caracterizează prin faptul că una din cele două soluții, titrante sau titrate, este radioactivă, ceea ce permite decelarea punctului echivalent, prin măsurarea activității uneia dintre soluții. În prezent se cunosc două tipuri de titrări radiometrice ;

a) *Titrarea radiometrică*, care are la bază o reacție de precipitare a unui compus insolubil sau foarte greu solubil în sistemul respectiv. În acest caz soluția titrantă este, de obicei, cea radioactivă, fiind marcată cu un „trasor izotopic", dar nu se exclude posibilitatea de a marca radioactiv soluția de titrat în locul celei titrante. Acestui tip de titrare radiometrică îi sînt caracteristice reacțiile de precipitare a unor acizi sau săruri ale acestora sub formă de fosfați sau cromați, în care ^{32}P sau ^{51}Cr sînt folosiți în calitate de e. t. (trasori radioactivi) pentru decelarea punctului de echivalență. În funcție de soluția marcată radioactiv, curba de titrare radiometrică, cu formare de precipitat „insolubil", poate fi de tipul a—a′ sau b—b′ (fig. 1.a). Cînd, de exemplu, în titrările cu formare de fosfați insolubili, soluția de fosfat de sodiu cu care se titrează este radioactivă iar cea titrată (soluții ce conțin Mg, Zr, U, Th, Be etc.) nemarcată radioactiv, activitatea soluției supernatantului din vasul de titrare rămîne constantă atît timp cît anionul $^{32}PO_4^{3-}$ mai are în soluție cationi cu care să formeze precipitate insolubile (greu solubile). În momentul cînd se stinge punctul echivalent anionii de fosfat radioactiv nu vor mai avea cu cine să reacționeze și vor rămîne ca atare în exces în soluția supernatantă și orice cantitate introdusă din nou de fosfat reactiv produce o creștere a activității supernatantului (curba a—a′ — fig. 1.a). Punctul de intersecție a celor două componente ale curbei a și a′ arată punctul de echivalență al titrării radiometrice. În cazul titrării soluțiilor de fosfat radioactiv cu soluții ale cationilor sus-menționați, curba de titrare radiometrică va avea forma curbei b—b′ (fig. 1.a), unde, la început, pe măsură ce se introduce în vasul de titrare soluția titrată, activitatea supernatantului scade treptat, pînă ce atinge punctul de echivalență, după care aceasta rămîne constantă, deoarece întreaga cantitate de ^{32}P este antrenată în precipitat iar supernatantul (soluția limpede) practic nu mai conține anioni de fosfat radioactiv.

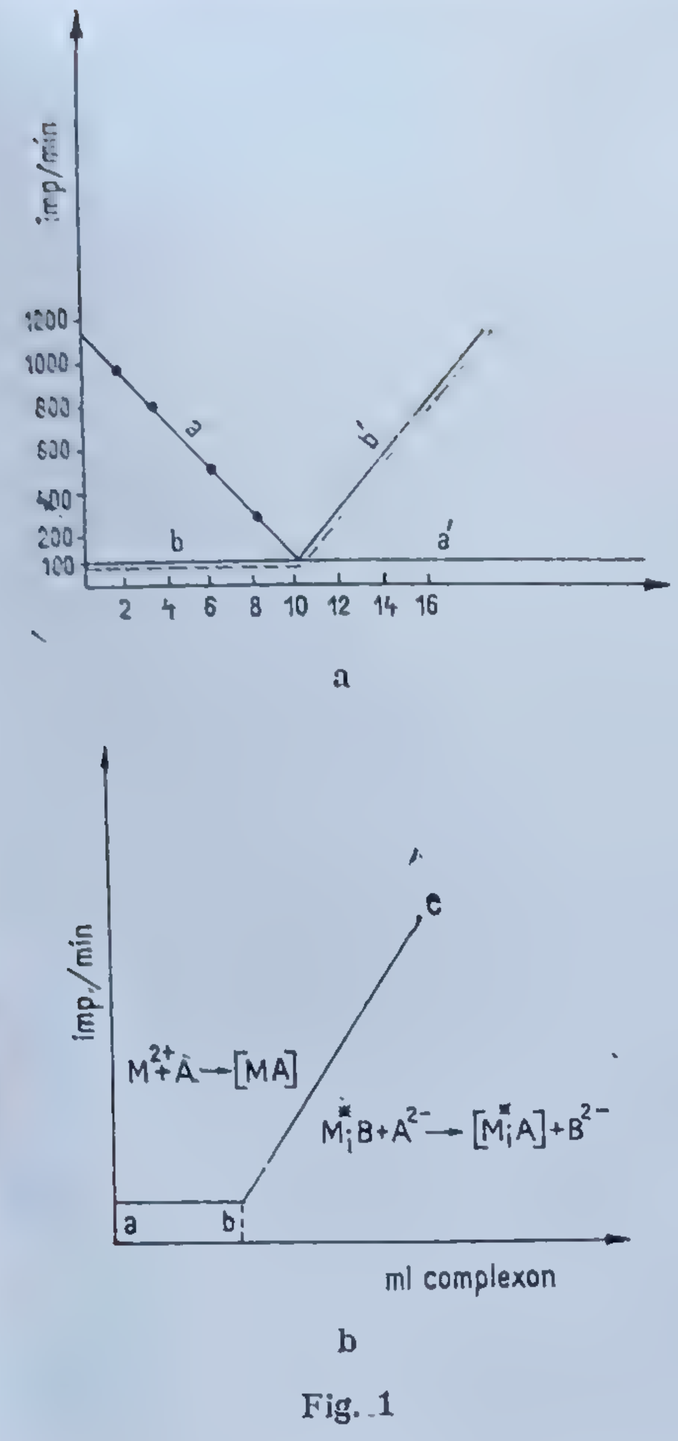


Fig. 1

b) *Titrarea radiometrică cu formare de complecși separabili prin extracție cu solvenți.* În acest tip de titrare ca agent de titrare se pot folosi o serie de complexanți ca ditizonă, cianuri, acizi policarboxilici etc., care pot forma complecși cu o serie de cationi din soluții radioactive și care se extrag cu solvenți organici, decelînd astfel punctul de echivalență (curba b—b'—fig. 1.a). În comparație cu tipul a), titrarea radiometrică de tipul b) are o sferă mai mare de întrebuințare, dar prezintă unele inconveniente în ceea ce privește separarea complexului din sistem, pe cînd primul tip, din acest punct de vedere, este mai accesibil analizelor de rutină, deși numărul compușilor ce formează precipitate insolubile este mai mic decît cel al complecșilor. Pentru a înlătura această dificultate, s-au introdus în sistemul de titrare radiometrică cu formare de complecși „indicatori neizotopici" radioactivi. Acest gen de indicator radioactiv lărgește foarte mult sfera titrărilor radiometrice cu formare de complecși, îndeosebi a titrărilor cu complexoni. Se știe că aproape toate elementele din tabelul periodic, cu excepția unor metaloizi, formează compuși chelatici cu complexonii. Principiul metodei de titrare radiometrică folosind indicatori radioactivi neizotopici este următorul: Considerăm titrarea cationului M^{a+} cu reactivul A^{2-}, conform reacției:

$$M^{a+} + A^{2-} \rightleftarrows [MA] \qquad (7)$$

Punctul final (echivalent) al titrării se decelează cu ajutorul indicatorului ce conține cationul radioactiv M_i^{*a+} ce se află în sistem sub formă de precipitat insolubil M_i^*B în soluția cationului M^{a+}, dar solubil în soluții de complecși (A^{a-}) și care reacționează cu reactivul A^{2-} astfel:

$$M_i^*B + A^{2-} \rightleftarrows [M_i^*A] + B^{2-} \qquad (8)$$

Stabilitatea compusului MA se caracterizează prin valoarea constantei pK_{MA} iar echilibrul reacției (8) este determinat de constanta de instabilitate $K_{M_i^*A}$ a complexului $[M_i^*A]$ și de produsul de solubilitate $PS_{M_i^*B}$ a precipitatului M_i^*B.

De aici rezultă faptul că titrarea radiometrică cu indicatori neizotopici este posibilă numai cînd este satisfăcută condiția următoare:

$$pK_{MA} > pK_{M_i^*A} \qquad (9)$$

La începutul titrării are loc reacția (7), cînd activitatea soluției alicvote, separată de precipitatul ce conține indicatorul neizotopic radioactiv, este constantă (porțiunea a—b, fig. 1.b) și este determinată de cantitatea de element radioactiv din acesta. Odată cu atingerea punctului de echivalență, cînd întreaga cantitate de ioni M^{2+} a reacționat cu A^{2-}, activitatea soluției supernatant începe să crească pe măsură ce se introduc noi porții de complexon, producînd o dizolvare a precipitatului M_i^*B, cauzată de complexarea ionului M_i^{*2+} din indicatorul neizotopic, adică are loc reacția (8) (de la stînga spre dreapta) și curba de titrare are forma b—c (fig. 1.b). În baza acestui principiu descris mai sus, se pot efectua titrări radiometrice cu orice agent complexant care reacționează cantitativ cu ionii unui anumit element. În calitate de indicator neizotopic radioactiv în titrările radiometrice cu complexoni s-a ales, ca fiind cel mai indicat, iodatul de argint marcat cu ^{110}Ag care reacționează cu complexonii conform reacției:

$$Ag^*IO_3 + [H_2Y]^{2-} \rightleftarrows [HAgY]^{2-} + IO_3^- + H^+ \qquad (10)$$

Echilibrul reacției (10) este funcție de *p*H-ul soluției din sistemul de titrat, iar intervalul de *p*H pentru care relația (9) este satisfăcută este cuprins între 9,6 și 11,5. Constanta *pK* pentru complexonatul de argint este 7,3, asigurînd astfel titrarea radiometrică cu acest indicator neizotopic radioactiv a unei serii largi de cationi ale căror valori *pK* ale complexonaților acestora sînt mai mari decît 7,3.

3. Probleme de tehnologie chimică

a) *Metoda* **e.t.** *în tehnologia cauciucului.* În ultimii ani, aplicațiile **e.t.** în industria elastomerilor au căpătat o semnificație considerabilă, datorită avantajelor esențiale pe care acestea le oferă. Astfel, metoda trasorilor radioactivi a devenit un instrument important în practica de cercetare și cea uzinală, contribuind substanțial la elucidarea unor mecanisme ale procesului de vulcanizare a cauciucului și, în general, la elaborarea tehnologiilor unor elastomeri. *Determinarea gradului de vulcanizare.* Transformările complexe ce au loc în procesul de vulcanizare a cauciucului se aseamănă mult cu cele ale procesului de polimerizare, ceea ce determină că și metodele folosite în studiul gradului de reticulare a cauciucului să fie foarte apropiate de cele ale chimiei polimerilor. În acest sens, metodele de radioizotopi, dintre care menționăm ^{35}S, au avut și au un rol important în elucidarea mecanismelor procesului de vulcanizare. Astfel s-a studiat cu ajutorul izotopului ^{35}S capacitatea de accelerare a procesului de vulcanizare de către bis-*p*-tolilsulfonil mono-, di- și tritio și dibenzoil, tri- și tetratio în cauciucul natural. Acești compuși au fost marcați cu ^{35}S și la diferite stadii ale vulcanizării s-au luat probe din care sulful rămas nelegat a fost extras cu acetonă. Măsurarea activității înainte și

după vulcanizare s-a efectuat cu o instalaţie adecvată cu contori G—M cu fereastră sau de asemenea se poate cu scintilatori lichizi. Diferenţa între activităţi arată cantitatea de sulf legat, deci gradul de vulcanizare. S-au studiat de asemenea şi unele mecanisme ale reacţiilor de schimb izotopic ce pot avea loc în procesul de vulcanizare între ^{35}S şi S stabil, care ar putea influenţa precizia măsurătorilor. Prin această metodă s-a pus în evidenţă coexistenţa în produsele de cauciuc vulcanizate a două tipuri de sulf legat: sulf legat de grupa alil şi sulf legat în compuşi donori de sulf, permiţînd totodată determinarea parametrilor optimi ai vulcanizării. În aceeaşi manieră s-a studiat prin metoda radiometrică cu ^{35}S, reacţia de accelerare a vulcanizării de către difenilguanidină. Combinarea metodei radiometrice (măsurători de activitate cu scintilatori lichizi) cu cromatografia pe coloană duce la o creştere a preciziei de determinare a sulfului liber (nelegat) din produsele vulcanizate. Ca urmare a acestor cercetări s-a elaborat relaţia:

$$\log S_1 = -kt + \text{const} \qquad (11)$$

care caracterizează produsele vulcanizate în conţinutul de sulf, S_1 — funcţie de timpul t de vulcanizare şi constanta k. Orice altă componentă introdusă în sistem produce o deplasare a lui k de la valorile normale, ceea ce poate aduce informaţii preţioase asupra compoziţiei produselor vulcanizate. Tot cu ajutorul sulfului radioactiv ^{35}S s-a studiat cinetica formării în cauciucul natural a sulfurii de zinc prin vulcanizare cu mercaptobenzotiazol după extracţia cu acetonă a sulfului liber şi determinarea cantităţii de sulf legat sau umflat în eter sub presiune de azot. Prin adăugarea de HCl în sistem, sulful se combină cu hidrogenul formînd $H_2^{35}S$ care apoi se absoarbe pe clorură de cadmiu în soluţie. După uscare, sulfat legat în polimer a fost determinat prin metoda radiometrică şi rezultatele au demonstrat că în produsele vulcanizate sub punctul optim s-a găsit atît sulf sub formă de sulfură de zinc cît şi sulf în polimerul reticulat; peste acest punct, produsele vulcanizate conţineau sulful numai sub formă de sulfură de zinc, care după opinia unor autori, nu poate servi ca o măsură de formare a disulfurii reticulate. Acest lucru poate fi estimat mai exact folosind metode mai prefecţionate de analiză, ca de exemplu radiogazcromatografia asociată cu spectrometria cu scintilatori lichizi sau radiocromatografia pe hîrtie. Prin aceste metode s-au studiat reacţiile de schimb izotopic ale sulfului cu o serie de săruri ale acidului dietilditiocarbamic şi cu disulfurile de tetrametil, şi tetraetil de tiuram. Cantitatea de sulf, în procente, care a suferit reacţia de schimb se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$S\% = \frac{2\Sigma I_1}{\Sigma I_1 + \Sigma I_2} \cdot 100 \qquad (12)$$

unde I_1 şi I_2 reprezintă activităţile respective ale substanţei separate şi a sulfului. Cu ajutorul metodelor cu radioizotopi se poate astfel determina cantitatea de sulf combinată în procesul de vulcanizare, natura legăturilor de sulf între moleculele de polimer, rata lor de formare şi unele reacţii secundare ce duc la obţinerea altor structuri ale cauciucului decît cele dorite, ca urmare a reacţiei de vulcanizare între sulful elementar şi substanţele acceleratoare. De asemenea, se deschid posibilităţi largi de studiere a rolului specific al unor substanţe noi acceleratoare în procesul de vulcanizare, în scopul perfecţionării lui.

Marcarea cu radioizotopi a unor substanţe acceleratoare permite determinarea cantitativă a fragmentelor acestora care, în procesul de vulcanizare, se leagă de moleculele de elastomer, obţinînd informaţii asupra interacţiunii dintre aceste componente. Astfel s-a pus în evidenţă un mecanism de disociere asimetrică a unor substanţe acceleratoare, în timpul vulcanizării cu benzotiazil-tiyl, cu formare de radicali de benzotiazildisulfură; aceştia fiind foarte activi asigură o reticulare mai rapidă şi randament mai mare decît radicalii de monosulfură.

Determinarea difuziei şi a dispersiei. Rolul difuziei în procesul de vulcanizare, ca un fenomen de transport, are o mare importanţă pentru tehnologia elastomerilor şi caracterizarea proprietăţilor lor chimice şi mecanice. De aceea, cunoaşterii acestui proces fizico-chimic i s-au consacrat studii numeroase. Aceste studii au putut fi întreprinse, cu o mai mare siguranţă de reuşită şi cheltuieli reduse, folosind metodele cu radioizotopi. În acest sens au fost întreprinse studii privind solubilitatea unor compuşi în cauciuc precum şi distribuţia lor. De exemplu, marcînd octadecanul cu carbon-14 s-a studiat difuzia în elastomeri a moleculelor ce au dimensiuni comparabile cu fragmentele lanţului polimeric, ceea ce a procurat informaţii preţioase asupra forţelor de fricţiune în polimeri precum şi asupra modificării structurii acestora, în timpul vulcanizării. Astfel, se introduce o cantitate cunoscută de izotop radioactiv, uniform distribuită în întreaga masă a stratului respectiv de cauciuc, care este în contact intim cu un alt strat. Ca rezultat al difuziei are loc o uniformizare a concentraţiei izotopului radioactiv în cele două straturi cu grosimi echivalente. Considerînd că în stratul inferior în care s-a introdus substanţa organică marcată cu ^{14}C gradientul de concentraţie este maxim, iar la suprafaţa superioară a stratului superior acesta este zero, coeficientul de difuzie se poate calcula din relaţia folosită pentru determinarea activităţii:

$$\frac{\Lambda_e - \Lambda}{\Lambda} = \frac{4}{\pi}\left[\exp\ \frac{-D\pi^2 t}{d^2} - \right. \qquad (13)$$

$$\left. - \frac{1}{3}\exp\frac{-9D\pi^2 t}{d^2} + \frac{1}{5}\exp\frac{-25\,D\pi^2 t}{d^2}\right]$$

în care Λ_e este rata de măsurare a activităţii pe suprafaţa superioară a stratului superior la echilibru (imp/min); Λ — idem după un timp t (s); d — grosimea ambelor straturi supuse încercărilor (cm); D — coeficientul de difuzie (cm^2/s). Cunoscînd coeficientul de difuzie şi folosind ecuaţia Fick (legea II) se calculează gradientul concentraţiei în procesul de difuzie a unei substanţe acceleratoare sau a unei componente a sistemului supus vulcanizării:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \qquad (14)$$

în care C este rata de transfer a substanţei în elastomer iar X reprezintă coordonata de spaţiu măsurată normal la secţiunea respectivă. Pentru calculul ratei de transfer C se poate folosi şi forma integrată, de altfel foarte frecvent folosită în cazul determinărilor lui D cu ajutorul metodei radiometrice cu ^{35}S;

$$C = \left[\frac{m}{(\pi D t)^{1/2}}\right]\exp(-X^2/4Dt) \qquad (15)$$

unde m reprezintă cantitatea totală a substanţei care difuzează. Prin această metodă, de asemenea, s-a determinat difuzia sulfului în cauciuc în prezenţă de negru de cărbune, la temperatura de 110...120°C, şi s-a observat că rata de difuzie depinde de temperatură şi de conţinutul de negru de

cărbune (praf). Variind concentrația prafului de cărbune în cauciuc se poate menține difuzia sulfului în limitele dorite, operînd astfel asupra calității produselor vulcanizate. Fenomenul de difuzie în cauciuc a fost studiat și cu ajutorul compușilor marcați cu tritiu. Construind curba de descreștere a activității la suprafața stratului de elastomer, s-a determinat coeficientul de difuzie a compusului respectiv în elastomer, folosind relația:

$$\frac{I}{I_0} = f(\ln \mu^2 D t) \qquad (16)$$

în care I și I_0 reprezintă activitățile finale și inițială; μ — coeficientul liniar de absorbție a radiației β a tritiului în cauciuc; t — timpul; f — o funcție ce caracterizează funcțiile integrale. Astfel s-au determinat valori ale lui D cuprinse între 10^{-13} și 10^{-14} cm²/s. Utilizarea trasorilor radioactivi, în special ^{32}P, la studiul coagulației latexului pe cabluri și a adsorbției unor compuși anorganici solubili în acesta a condus la rezultate importante, generatoare de economii și produse de calitate.

b) *Industria chimică și farmaceutică.* Utilizarea trasorilor radioactivi în industria chimică și farmaceutică acoperă un domeniu larg, începînd cu studiul proceselor industriale, trecînd prin problemele biologice și pînă la microanaliza chimică. În cele ce urmează se vor arăta în mod succint cîteva exemple de utilizare a trasorilor radioactivi în acest domeniu.

Creșterea randamentului de cracare. În scopul utilizării unei instalații de cracare cu randament maxim este necesar să se cunoască viteza de deplasare a granulelor de cocs în jetul de aer. Considerăm că încărcătura unei astfel de instalații este de 10 t granule cocs cu un diametru de circa 1 cm și care sînt menținute în jetul de aer fierbinte la o înălțime pînă la 7,5 m. După un anumit timp, temperatura lor ajunge la echilibru cu cea a aerului fierbinte, devenind încinse, de culoarea jarului. Peste aceste granule, dintr-o instalație vecină, se aruncă jeturi de petrol, care reacționează cu cocsul incandescent, rezultînd produse de cracare, iar granulele răcite încep să cadă în partea inferioară a stratului fluidizat. Din nou acestea sînt aruncate de jetul de aer fierbinte și ciclul se repetă. Dacă din 10 milioane de granule, una se marchează cu un radioizotop gamma-activ, întreg parcursul granulei marcate, și deci al întregii mulțimi de granule nemarcate care se comportă la fel, poate fi cunoscut și astfel reglată înălțimea optimă a stratului fluidizat. În acest scop se montează în pereții instalației, la anumite distanțe, pe verticală, detectori de radiații gamma, care trimit impulsurile într-o instalație ce acționează sistemul de injecție a jeturilor de aer, reducînd sau mărind debitul de aer fierbinte din instalația de cracare, deci reglînd, în final, viteza de circulație a granulelor de cocs.

Optimizarea coloanelor de absorbție. Prepararea acidului azotic implică cunoașterea circulației apei (lichidului) de la un etaj la altul într-o coloană de absorbție. Dificultatea constă în faptul că în anumite părți ale coloanei apa ce se scurge în contracurent față de amestecul gazos de $NO + NO_2$ are o viteză mai mare decît în alte părți și astfel absoarbe o cantitate mai mică de amestec gazos, dat fiind timpul de contact mai mic. Acest lucru este în detrimentul randamentului chimic de obținere a acidului azotic. Pentru a obține un randament maxim, este necesar ca viteza de scurgere a apei de la un etaj la altul al coloanei să fie aceeași. Introducerea unui radioizotop în apă care poate forma cu acidul azotic un compus solubil permite determinarea vitezei de curgere a apei în sectoare diferite ale coloanei, reglînd astfel acest parametru. De asemenea, s-au pus în evidență prin această metodă și scurgerile necontrolate de la un sector la altul între etajele vecine. Metoda radioizotopică este simplă și eficace, decelînd totodată și pierderile de soluție din sistem.

Controlul procesului de electroliză. Industria chimică este una din ramurile economiei naționale cele mai beneficiare de pe urma proceselor electrochimice. Comportarea anumitor sisteme de electroliți, a unor electrozi, precum și consumul lor pun probleme care cer o rezolvare curentă și rapidă. Utilizarea e.t. înlătură dificultățile generate de factorii sus-menționați ducînd de multe ori la o creștere a productivității muncii. Un exemplu de acest gen îl constituie procesul de obținere a clorului și a sodei caustice prin metoda electrochimică. În acest scop se efectuează electroliza soluției de clorură de sodiu, în celule ce conțin în calitate de catod mercur în cantități ce variază de la 300 la 5 000 kg/celulă. În instalațiile mari, industriale, numărul acestor celule ajunge la cîteva sute. Datorită unor reacții de catod au loc pierderi de mercur, care odată sau de două ori pe an trebuiesc determinate și apoi completată cantitatea necesară de mercur. Metoda veche de determinare a pierderilor de mercur constă în golirea mercurului din celulele respective și cîntărirea lui, operație ce dura cîteva zile, timp în care instalațiile nu funcționau. Introducînd în mercurul de la catod mercur radioactiv ^{203}Hg și efectuînd calculul concentrației după un anumit interval de timp, prin metoda *diluției izotopice*, se determină cu o precizie satisfăcătoare pierderile de mercur. Această operație necesită un timp foarte scurt, de circa 1 h, comparativ cu 2—3 zile necesare metodei gravimetrice; în plus, instalația nu se oprește în cursul acestor determinări, iar producția crește cu 2%. Procesul de rafinare electrolitică a aluminiului precum și cel al producerii magneziului prin silicotermie a cunoscut îmbunătățiri importante, utilizînd tehnica e.t., în studiul comportării impurităților în timpul electrolizei. În acest scop s-au folosit radioizotopii ^{59}Fe, ^{64}Cu, ^{69m}Zn, ^{72}Ga, ^{114}In, ^{115}Cd și ^{198}Au, cu ajutorul cărora s-au determinat cantitățile de impurități ce au trecut din aliajul anodic în aluminiul depus la catod. Trasorii radioactivi au fost introduși în aliajul anodic ce constă din 60% Al și 40% Cu la o serie de celule electrolitice, care pe urmă au fost omogenizați prin topire în arc electric. Compoziția electrolitului a fost următoarea: 55% $BaCl_2$; 35% Na_3AlF_6; 7,5% AlF_3 și 2,5% NaCl. Luînd probe periodic atît din aliajul anodic, din electrolit, cît și din metalul depus la catod, s-a măsurat activitatea rămasă la anod și cea de la catod, stabilindu-se astfel bilanțul depunerii acestor impurități, atît de nedorite în aluminiul de înaltă puritate. S-au stabilit de asemenea mecanismele pe etape diferite ale procesului de rafinaj electrolitic al aluminiului, prin metoda celor 3 straturi topite, scoțînd în evidență factorii ce influențează negativ asupra obținerii de aluminiu foarte pur. În urma acestor studii s-a concluș că, construcția celulelor electrolitice folosite pînă atunci trebuie modificată. Prin metoda e.t. s-a relevat rolul unor complecși ionici în procesul de rafinare electrolitică, care condiționează obținerea de aluminiu de puritate 19,999% prin dublu rafinaj. Metoda silicotermică de obținere 9 magneziului se bazează pe reacția generală:

$$2\,MgO + 2\,CaO + Si \rightleftarrows Ca_2SiO_4 + 2\,Mg \qquad (17)$$

Brichetele ce conțin oxidul de magneziu, oxidul de calciu și ferosiliciul (aliaj Fe—Si) se introduc într-un cuptor vidat în mod continuu, unde acestea suferă o reacție de reducere (17) la temperaturi cuprinse între 600 și 1050°C. Magneziul sub formă de vapori trece din brichete în condensator, de unde este apoi cules și prelucrat. Dificultatea constă în faptul că, odată cu Mg, trec în condensator și unele impurități. Studiind cu ajutorul e.t. cinetica reacției de reducere a magneziului s-a determinat regimul optim de temperatură și durată, astfel ca aceste impurități să nu fie antrenate în condensator odată cu vaporii de Mg. De asemenea, s-a pus în evidență posibilitatea micșorării timpului de staționare a șarjei în cuptor, crescînd astfel productivitatea instalației. *Optimizarea proceselor tehnologice în cuptoarele rotative* și

în mixere. O serie de procese tehnologice în industria chimică şi a metalurgiei extractive sînt realizate prin intermediul cuptoarelor rotative sau în mixere. Randamentul chimic al unei reacţii chimice în cuptoarele rotative depinde de mai mulţi factori, între care menţionăm: temperatura, timpul de parcurgere a amestecului reactant prin zona fierbinte, viteza de rotire, procese secundare de vaporizare şi condensare, formarea de aglomerate etc. În scopul folosirii la maxim a acestor capacităţi precum şi al obţinerii de randamente chimice maxime, este necesară o cunoaştere cît mai exactă a factorilor sus-menţionaţi. Utilizarea **e.t.** în studiile şi determinările factorilor ce influenţează asupra proceselor chimice în cuptoarele rotative a început încă din anii 1955—1956. Aceste studii cuprind şi azi două aspecte principale: 1) studii cu **e.t.** ale proceselor tehnologice, în scopul optimizării lor; 2) elaborarea de metode de control şi scheme de automatizare a proceselor tehnologice în cuptoarele rotative, pe bază de trasori radioactivi. Principiul metodei constă în următoarele: în funcţie de natura chimică a încărcăturii din cuptor, se alege radioizotopul respectiv care poate fi un izotop al unui element ce intră în compoziţia chimică a sarjei (intrinsec), sau poate fi străin acesteia (extrinsec) şi se amestecă bine cu o porţie mică din şarja respectivă, după care se introduce în cuptor odată cu restul încărcăturii. De-a lungul cuptorului, la intervale variabile, după necesităţi, sînt instalaţi pe partea exterioară detectori de radiaţii gamma conectaţi la instalaţii de înregistrare şi numărare a impulsurilor transmise de aceştia. Pentru un studiu mai detaliat al cineticii proceselor chimice în cuptoarele rotative, acestea sînt prevăzute cu orificii speciale de luarea probelor de material în timpul funcţionării, cărora apoi li se face o analiză radiochimică, determinînd distribuţia radioizotopului respectiv în probă precum şi transformările chimice suferite. Din comparaţia datelor experimentale obţinute se determină o serie de parametri necesari conducerii şi realizării optime a procesului tehnologic. De exemplu, pentru determinarea timpului optim de parcurs al materialului prin cuptoarele rotative în industria cimentului, în funcţie de granulozitatea lui se utilizează cu succes radioizotopul ^{140}La, care are $T_{1/2} = 40{,}2$ h şi o energie medie a radiaţiei γ de 1,1 MeV. Tot cu ajutorul trasorilor radioactivi s-a determinat influenţa cantităţii de apă din material asupra vitezei de parcurs prin cuptor, precum şi tensiunea de vaporizare a unor componente ale şarjei din cuptor, ştiind că între densitatea materialului şi conţinutul de apă din acesta există o dependenţă exprimată prin relaţia:

$$\rho = \frac{100\,\rho_s \rho_a}{(\rho_s - \rho_a) W + 100\,\rho_a} \qquad (18)$$

în care ρ_s şi ρ_a sînt densităţile suspensiei (şlamului) şi a apei iar W — cantitatea de apă exprimată în greutate. Uneori se folosesc radioizotopi pe cale „intrinsecă", activînd prin iradiere în reactorul nuclear probe din materialele destinate tehnologiei în cuptoarele rotative. Astfel, pentru determinarea circulaţiei unor componente alcaline ale şarjei ce conţin K şi Na, probele s-au activat cu neutroni şi apoi au fost introduse în capul cuptorului odată cu şarja respectivă, avînd o activitate totală de circa 200 mCi. Comportarea cenuşii şi a zgurii în cuptoare se poate determina folosind **e.t.** ^{59}Fe şi ^{47}Ca în cantitate echivalentă cu 25—30 mCi. Datele experimentale prelucrate permit elaborarea unor modele matematice ale proceselor tehnologice în aceste cuptoare, ce conduc la uniformizarea reacţiilor chimice şi a unor feniomene fizico-chimice pe o întindere zonală dorită şi controlată, fixînd astfel regimul termic în cadrul unor parametri optimi, rezultînd astfel economii însemnate.

Actualmente, în multe ţări se realizează în condiţii optime de regim termic, calcinarea dolomitelor în cuptoarele rotative, datorită introducerii metodelor cu trasori radioactivi, folosind ^{24}Na cu o activitate totală de ~ 10 mCi. Cu ajutorul acestei metode s-au pus în evidenţă, pe lîngă unele reacţii secundare de oxido-reducere, şi pierderile de magneziu provocate de unii factori generaţi de necunoaşterea procesului tehnologic în totalitatea lui. Rezultate importante din punct de vedere tehnologic şi economic s-au obţinut şi în ţara noastră utilizînd trasorii radioactivi în cuptoarele rotative din industria cimentului şi a sticlei şi permiţînd astfel optimizarea acestor procese. Tehnica e.t. aplicată la determinarea timpului optim de omogenizare a unui amestec de materiale ce intră în compoziţia unei şarje a permis o reducere cu 25% a timpului de lucru şi realizarea de economii anuale însemnate, din care costul de aplicare a metodei cu trasori radioactivi reprezintă doar 5 — 8%. Un exemplu de acest gen este fabricarea carburii de siliciu pentru care este necesară o omogenizare completă a cinci componente, sub formă de granule şi prafuri (cocs mărunţit, nisip, retur de şarjă, NaCl şi rumeguş de lemn). Introducînd NaCl marcată cu ^{24}Na s-a stabilit timpul optim de amestecare determinînd dispersia măsurătorilor de probe luate la intervale de timp cronometrate, folosind relaţia:

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma_{i=1}^{n}(I_i - \bar{I})^2}{n - 1} \qquad (19)$$

în care σ este dispersia măsurătorilor probelor individuale, n — numărul de probe măsurate, I_i — numărul de impulsuri/min al unei probe; $\bar{I}$ — media aritmetică a numărului de impulsuri/min. Cunoscînd valoarea lui σ se calculează abaterea medie relativă:

$$W = \frac{\sigma}{\bar{I}} 100\,\% = \sqrt{\frac{\Sigma_{i=1}^{n}(I_i - I)^2}{n - 1}} \cdot \frac{100}{I} \qquad (20)$$

cu ajutorul căreia se determină gradul de omogenizare:

$$M = (100 - W)\,\% \qquad (21)$$

Din relaţia (21) se observă că gradul de omogenizare va fi cu atît mai mare cu cît este mai mică diferenţa între numărul de impulsuri/min dat de fiecare probă în parte. La cantitatea l de 2000 kg material sînt suficiente 2—3 mCi de preparat radioactiv pentru determinarea gradului şi a timpului optim de omogenizare, găsind că M atinge valoarea de 95—96% în 4—5 min, folosind un mixor pentru preparat beton.

Determinarea timpului de staţionare a materialelor şi distribuţia lor în instalaţiile chimice. E. t., în afara exemplelor menţionate mai sus, şi-au mai găsit o largă aplicare în industria chimică, în determinarea mersului şi caracteristicilor reacţiilor în instalaţiile chimice. Acest lucru are o importanţă mărită atît în scopul proiectării de noi instalaţii chimice perfecţionate, cît şi şi pentru îmbunătăţirea proceselor existente. Sub acest aspect se poate estima eficienţa economică a acestor aplicaţii, care la nivelul anilor 1957/58 în SUA atingea cifra de 500 mil/$ iar în URSS de 300—400 mil/ruble. De atunci, aceste valori au crescut considerabil datorită lărgirii frontului, pe de o parte, şi adîncirii profilului acestor aplicaţii, pe de altă parte. Pentru determinarea de debite şi fluxuri de lichide organice în instalaţiile chimice, *p*-dibrombenzenul marcat cu ^{82}Br a dat rezultate foarte bune, fiind unul dintre e.t. preferate în aceste studii. De asemenea, mai au o utilizare frecventă şi alţi trasori radioactivi, ca $NH^{82}Br$, pentru sisteme lichide apoase, naftenatul de sodiu marcat cu ^{24}Na, oleatul de sodiu- ^{24}Na, naftenatul şi acetatul de lantan- ^{140}La, iodbenzenul- ^{131}I etc. În ultimii ani se utilizează

cu succes compuși organici cu germaniu, mai ales în industria petrochimică. Tehnica de detectare este în general asemănătoare cu cea descrisă în cazul cuptoarelor rotative și a mixerelor. În final se construiesc curbe de distribuție „C" și "F" a materialului marcat radioactiv din care apoi se extrag parametrii doriți. Radioizotopii gamma-emițători sînt detectați cu ajutorul contorilor G—M cu colimator așezați în locurile cruciale unde se intenționează a se măsura parametrii respectivi de la care impulsurile se transmit unei instalații adecvate de amplificare, numărare și înregistrare grafică a rezultatelor. În cazul radioizotopilor beta-emițători, pentru întocmirea bilanțului de materiale se iau periodic probe din locuri preferate, care pe urmă se măsoară cu ajutorul tehnicii scintilatorilor lichizi sau a contorilor G — M cu fereastră, funcție de energia radiației β. E. t. sub formă de compus chimic cel mai adecvat determinărilor respective se introduce în capul fluxului tehnologic în cantitate și de activitate cunoscută. Timpul de staționare (parcurgere) a materialului prin instalație se determină din raportul valorilor funcției concentrației C în punctele de control și cea a valorilor integrate ale acestei funcții (curbe „F") care caracterizează curgerea fluidului respectiv prin instalație pe traseul măsurat :

$$T = \frac{\int_0^\infty C_t t \, dt}{\int_0^\infty C_t \, dt} \qquad (22)$$

în care C_t este concentrația substanței trasoare injectată la timpul zero și măsurată după timpul t, în punctul respectiv. Această integrală se poate evalua grafic. Prin compararea valorilor experimentale ale lui T cu cele calculate :

$$T_c = \frac{V}{u}, \qquad (23)$$

unde V reprezintă volumul vasului (rezervorului) sau al conductelor iar u este debitul de scurgere a fluidului respectiv, se pot obține informații prețioase asupra unor eventuale greșeli de proiectare sau de dirijare a procesului tehnologic. De exemplu, dacă curba funcției concentrației (C) prezintă o coadă lungă, acest fapt indică locuri de stagnare a materialului (gîtuire), iar din relația $1 - \frac{T}{T_c}$ se poate determina fracțiunea de volum a instalației în care are loc stagnarea materialului. În cazul sistemului gaz-lichid compararea valorilor T_c și T indică dacă are loc scurgerea de gaz sau lichid dacă $T < T_c$. Cu ajutorul acestei metode s-a determinat timpul de staționare în instalațiile chimice de hidroformilare a olefinelor folosind e.t. naftenatul de lantan — ^{140}La ; în cele de producere a *p*-xilenului prin izomerizarea xilenului, folosind acetatul de lantan-^{140}La sau la producerea alcoolilor avînd ca e.t. *p*-dibromobenzenul marcat cu ^{82}Br. În ultimii ani numărul proceselor tehnologice controlate cu trasori radioactivi a crescut considerabil, dat fiind avantajele tehnice și economice ce le prezintă ; industria îngrășămintelor chimice pe bază de fosfați sau azotați, industria sticlei, industria metalelor neferoase, în special procesele pirometalurgice și cele hidrometalurgice, industria petrochimică, beneficiază din plin de pe urma aplicării tehnicilor cu e.t.

1. Probleme de minerit și metalurgie

Determinarea vîrstei rocilor. Una din cele mai timpurii utilizări ale trasorilor radioactivi în minerit a fost determinarea vîrstei rocilor și a scoarței pămîntului. Principiul metodei constă în următoarele : cunoscînd legea de descreștere în timp a radioactivității, se poate determina intervalul de timp ce a trecut din momentul în care s-a format minereul respectiv și cel în care a început măsurătoarea dezintegrării. Dacă cunoaștem valorile activităților a două probe, una fiind cea destinată „datării" iar celaltă proba „martor" (Λ și Λ_0), putem determina timpul de origine al formării probei respective. Astfel, în cazul datării cu carbon-14, ca probă martor se iau materialele provenite din biosferă, în care conținutul de ^{14}C este în continuă împrospătare, cu ^{14}C produs în stratosferă, din azot, sub acțiunea razelor cosmice, conform reacției nucleare $^{14}N(p, n)^{14}C$. Măsurînd activitățile celor două probe, de exemplu una de cărbuni de pămînt din adîncul minelor și alta din cenușa unor plante sau animale (oase), se determină vîrsta rocii carbonifere (zăcămîntului) cu ajutorul relației :

$$N = N_0 e^{-\frac{0{,}693\, t}{T_{1/2}}} \quad \text{sau} \quad \lambda t = \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda} \qquad (24)$$

de unde $t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda} = \frac{T_{1/2}}{0{,}693} \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda}$

Relația (24) se poate scrie sub formă :

$$t = \frac{T_{1/2}}{0{,}693} \ln \frac{R_0}{R} \qquad (25)$$

în care R și R_0 sînt vitezele de numărare a impulsurilor (radioactivității) care sînt proporționale cu activitățile probelor respective, corelate printr-un factor de detectare $R = g\Lambda$. Precizia determinării vîrstei este funcție de precizia cu care se măsoară activitățile probelor. De aceea este necesară introducerea în relațiile (24) și (25) a corecțiilor respective, funcție de valorile preciziei de măsurare a activității. Dacă eroarea este cunoscută, de exemplu 1% corecția de timp este dată de relația :

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{T_{1/2}}{0{,}693\, t} - \frac{1}{100} \qquad (26)$$

Pentru datarea probelor pe bază de radiocarbon, acestea se calcinează și CO_2 rezultat se culege în contorii proporționali cu umplere cu gaz, cu care de fapt se măsoară activitatea. Probele se pot dezagrega în acizi (H_2SO_4) din care, după neutralizare, activitatea se determină cu ajutorul spectrometriei cu scintilatori lichizi. La datarea pe bază de radiocarbon, actualmente, trebuie să se țină seama de o serie de factori ce scad mult eficiența acestei metode. Astfel de factori sînt exploziile nucleare care varsă în atmosferă cantități însemnate de ^{14}C. Se știe că în ultimul timp concentrația radiocarbonului în biosfera continentală este dublă față de cea dinaintea perioadei de explozii nucleare și a crescut numai cu 20% în apele de suprafață ale oceanelor. Desigur, nu toate rocile conțin radiocarbon ; pentru datarea celorlalte tipuri de roci se utilizează alți trasori radioactivi, de exemplu raportul concentrațiilor unor radionuclizi naturali care prin dezintegrare formează descendenți stabili sau radioactivi. În acest sens, pentru determinarea vîrstei pămîntului se folosesc raporturile concentrațiilor unor izotopi ai plumbului, considerînd că întreaga cantitate de izotopi ai plumbului cu masele 206, 207 și 208 provine din dezintegrarea seriilor : uraniului, actinouraniului și a toriului și că acești izotopi sînt de origine radiogenă, iar includerea acestora în rocile uranifere s-a făcut înainte de cristalizarea lor. Cu ajutorul metodei spectroscopiei de masă se determină raportul concentrațiilor a ^{200}Pb și ^{207}Pb din cel puțin două roci ce conțin Pb. Se știe

că izotopul ^{204}Pb nu este de origine radiogenă şi ca atare în astfel de determinări, conţinutul lui se scade din concentraţiile celorlalţi izotopi ai plumbului. Raportul concentraţiilor acestor izotopi în diferite minereuri, de exemplu galena de Missouri, este: $^{206}Pb/^{204}Pb = 22{,}38$ iar $^{207}Pb/^{204}Pb = 16{,}15$, pe cînd în galena de Groenlanda pentru aceiaşi izotopi ambele raporturi au valorile de 14,65. Diferenţele dintre raportul conţinutului ^{206}Pb şi ^{207}Pb faţă de ^{204}Pb în cele două minereuri este de 7,73 şi respectiv 1,50, cu ajutorul cărora găsim că $^{206}Pb/^{207}Pb = 5{,}15$, din care calculăm plumbul de origine primară. În baza legii de dezintegrare radioactivă, putem scrie relaţiile de formare a izotopilor ^{206}Pb şi ^{207}Pb prin dezintegrarea ^{238}U care este capul seriei din care generează izotopul ^{206}Pb pe de o parte, şi prin dezintegrarea ^{235}U sau AcU (actinouraniu) capul serici care generează ^{207}Pb, pe de altă parte:

$$N_{206} = N^0_{238}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) \text{ şi } N_{207} = N^0_{235}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (27)$$

în care t este timpul ce a trecut de la momentul formării izotopilor de uraniu ^{238}U şi ^{235}U, iar τ_1 şi τ_2 sînt timpii ce exprimă viaţa medie a izotopilor de uraniu menţionaţi şi care se calculează astfel:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{T_{1/2}(^{238}U)}{0{,}693} = \frac{4{,}5 \cdot 10^9}{0{,}693} = 6{,}6 \cdot 10^9 \text{ ani} \quad (28)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_2} = \frac{T_{1/2}(^{235}U)}{0{,}693} = \frac{7 \cdot 10^8}{0{,}693} = 1{,}03 \cdot 10^9 \text{ ani} \quad (29)$$

N^0_{238} şi N^0_{235} sînt concentraţiile iniţiale ale uraniului—238 şi 235. Deoarece în relaţiile (27) nu cunoaştem concentraţiile iniţiale N^0_{238} şi N^0_{235}, acestea le putem determina măsurînd concentraţiile N' ale acestor izotopi la data actuală t, şi pe urmă, folosind ecuaţiile de dezintegrare radioactivă, se determină concentraţia acestor izotopi la timpul iniţial t_0. În acest scop în ecuaţia (27) se introduc termenii respectivi ce ţin seamă de dezintegrarea ^{238}U şi ^{235}U de la formarea lor şi pînă în prezent:

$$N_{206} = N'_{238}\, e^{\frac{t}{\tau_1}}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) \quad (30)$$

$$N_{207} = N'_{235}\, e^{\frac{t}{\tau_2}}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (31)$$

Împărţind relaţia (30) la (31) şi introducînd valorile respective, deducem valoarea raportului:

$$A = \frac{^{206}Pb(^{238}U)}{^{207}Pb(^{235}U)} = 5{,}15 \cdot 7 \cdot 10^{-3} = 3{,}6 \cdot 10^{-2} \quad (32)$$

Pentru determinarea timpului t, din raportul ecuaţiilor (30) şi (31) obţinem ecuaţia transcendentă:

$$\frac{e^{\frac{t}{\tau_1}}1}{e^{\frac{t}{\tau_2}}1} = e^{-\frac{t}{\tau_2}}\left[\frac{e^{\frac{t}{\tau_1}} - 1}{1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}}\right] \quad (33)$$

Din rezolvarea grafică a acestei ecuaţii aflăm vîrsta pămîntului (formării izotopilor ^{238}U şi ^{235}U), $t = 3{,}3 \cdot 10^9$ ani. Vîrsta scoarţei pămîntului se poate determina şi prin metoda reacţiei de fisiune spontană a uraniului determinînd în mineralele de uraniu produşii de fisiune Xe şi Sr. Se ştie că, în natură, în afară de seriile uraniului şi ale toriului există mai multe elemente radioactive naturale, e.t. care pot servi la fel ca ^{14}C şi ^{238}U şi ^{235}U ca trasori radioactivi în determinarea vîrstei rocilor. Astfel de radioelemente naturale sînt ^{40}K şi ^{87}Rb care se dezintegrază conform schemelor:

$$\text{a) } ^{40}K \xrightarrow{\beta^-} ^{40}Ar \text{ stabil} \qquad \text{b) } ^{87}Rb \xrightarrow{(\bar{\beta},\,\bar{\nu})} ^{87}Sr \text{ stabil} \quad (34)$$

$$T_{1/2} = 1{,}25 \cdot 10^9 \text{ ani} \qquad T_{1/2} = 4{,}7 \cdot 10^{10} \text{ ani}$$

Atît în cazul a) cît şi b) se poate determina vîrsta rocilor respective în care aceste radioelemente se găsesc în concentraţie corespunzătoare. Schematic, metoda e.t. şi conţinutul acestor calcule pentru determinarea vîrstelor rocilor ce conţin ^{40}K şi ^{87}Rb este următoarea: După selectarea rocilor ce conţin ^{40}K, acestea se supun analizei chimice asemănătoare calcinării carbonului cu formare de CO_2 pentru determinarea raportului concentraţiilor în rocă a argonului-40 şi a potasiului-40 cu ajutorul metodei spectroscopiei de mase. Presupunem că raportul $M_{^{40}Ar}/M_{^{40}K}$ pentru rocile de cuarţ are valoarea 0,0129. Scriem legea de dezintegrare a nucleelor de ^{40}K

$$-dN_K = \lambda_K N_K dt \quad (35)$$

Din schema de dezintegrare a potasiului-40 rezultă că numărul de nuclee de argon-40 ce se formează în intervalul dat reprezintă doar o fracţiune $c = 0{,}11$ din totalul nucleelor de ^{40}K dezintegrate în acelaşi interval de timp t, astfel că putem scrie:

$$dN_{Ar} = c\lambda_{Ar} N_K dt = c\lambda_K N^0_K e^{-\lambda_K t}\, dt \quad (36)$$

care după integrare devine:

$$N_{Ar} = cN^0_K(1 - e^{-\lambda_K t}) = c(N^0_K - N_K) \quad (37)$$

Din această relaţie, după ce introducem raportul numărului de atomi de ^{40}Ar şi ^{40}K adică N_{Ar}/N_K, deducem timpul t, care reprezintă vîrsta:

$$t = \frac{1}{\lambda_K} \ln\left(1 + \frac{1}{c}\frac{N_{Ar}}{N_K}\right) \quad (38)$$

Întrucît cunoaştem raportul maselor M_{Ar}/M_K, iar în relaţia (37) avem raportul numărului de atomi, ultimul trebuie înlocuit cu raportul maselor, astfel că recurgem la calculul maselor cu ajutorul relaţiilor:

$$M_K = N_K \frac{A_K}{L} \text{ şi } M_{Ar} = N_{Ar} \frac{A_{Ar}}{L}$$

unde L este numărul lui Avogadro, iar A_K şi A_{Ar} — masele atomice ale acestor elemente. Făcînd raportul acestor relaţii ale maselor obţinem:

$$\frac{N_{Ar}}{A_K} = \frac{A_K M_{Ar}}{A_{Ar} M_K}$$

pe care-l introducem în relaţia (38) şi care în final devine:

$$t = \frac{1}{\lambda_K} \ln\left[1 + \frac{1}{c}\,\frac{M_{Ar}A_K}{M_K A_{Ar}}\right] \qquad (39)$$

Cunoscînd acum valorile tuturor termenilor din ecuaţia (39) aflăm vîrsta:

$$t = \frac{1}{1{,}8 \cdot 10^{-9}} \cdot 2{,}3 \log\left[1 + \frac{1}{0{,}11} \cdot 0{,}0129 \cdot 1\right] \approx 2 \cdot 10^8 \text{ ani}$$

Pentru determinarea vîrstei rocilor ce conţin rubidiu-87, în mod similar scriem ecuaţia de dezintegrare radioactivă a ^{87}Rb din care găsim numărul de atomi de stronţiu-87 N_{Sr} formaţi în timpul t:

$$N_{Sr} = N^0_{Rb} - N_{Rb} = N_{Rb}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (40)$$

în care N^0_{Rb} şi N_{Rb} reprezintă numerele de atomi de rubidiu existenţi în rocă la momentul iniţial ($t = 0$), cînd s-a format roca, şi respectiv în prezent, în momentul măsurătorii de activitate. Este uşor de dedus din relaţia (39) timpul scurs de la formarea rocii şi pînă în prezent:

$$t = \frac{1}{\lambda_{Rb}} \ln\left[\ + \frac{N_{Sr}}{N_{Rb}}\right] \qquad (41)$$

Cu ajutorul metodelor fizico-chimice se determină abundenţa stronţiului-87 în rocă, în mai multe probe, ca fiind de 9,6%. Ştiind că dezintegrarea $^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr$ stabil are loc cu un randament de 6,96%, diferenţa 9,60 — 6,96 = 2,64 va reprezenta stronţiul acumulat în rocă ca rezultat al dezintegrării radioactive a rubidiului şi apoi determinăm raportul maselor M_{Sr}/M_{Rb}. Astfel, din relaţia (41), după ce introducem valorile acestui raport, obţinem: $t \approx 1{,}3 \cdot 10^8$ ani Datarea rocilor se poate face după metode similare folosind şi alţi radionuclizi perechi, ca de exemplu $^{176}Lu - {}^{176}Hf$ cu care se determină vîrstele geologice ale mineralelor ce conţin Lu şi Hf.

Determinarea uzurii căptuşelii refractare la furnale. Determinarea uzurii căptuşelii refractare a furnalelor cu ajutorul trasorilor radioactivi este una dintre primele aplicaţii industriale în metalurgia feroasă. În urma acestor aplicaţii s-a putut determina regimul optim de încărcare şi funcţionare a furnalelor, obţinîndu-se economii însemnate. Astfel s-a stabilit că uzura cea mai pronunţată a căptuşelii refractare se produce în partea de mijloc şi inferioară a furnalului în primele 2—3 luni de funcţionare, cauza principală fiind variaţia mare a nivelului zgurii topite (şlac) în furnal şi a compoziţiei lui chimice. După 4—5 luni de funcţionare, datorită formării unei cruste protectoare pe suprafaţa cărămizilor refractare din furnale, procesul de coroziune şi croziune a acestora este încetinit, stabilindu-se un echilibru. Uzura căptuşelii în partea inferioară, la nivelul „oglinzii" fontei topite, se accentuează datorită faptului că are loc o frecare a suprafeţei cărămizilor refractare cu materialele ce se scot din furnal. În fig. 2 se arată modul de amplasare a surselor de ^{60}Co şi a detectorilor de radiaţii. Activitatea surselor este diferită, funcţie de poziţia ei în căptuşeală. Toţi detectorii de radiaţii din punctele cu surse de ^{60}Co sînt conectaţi la un sistem centralizat I_R de măsurare a activităţii surselor. La început se măsoară activitatea totală a fiecărui nivel, după care săptămînal acestea se repetă, observînd locul unde, datorită uzurii căptuşelii, una sau mai multe capsule cu ^{60}Co au căzut în

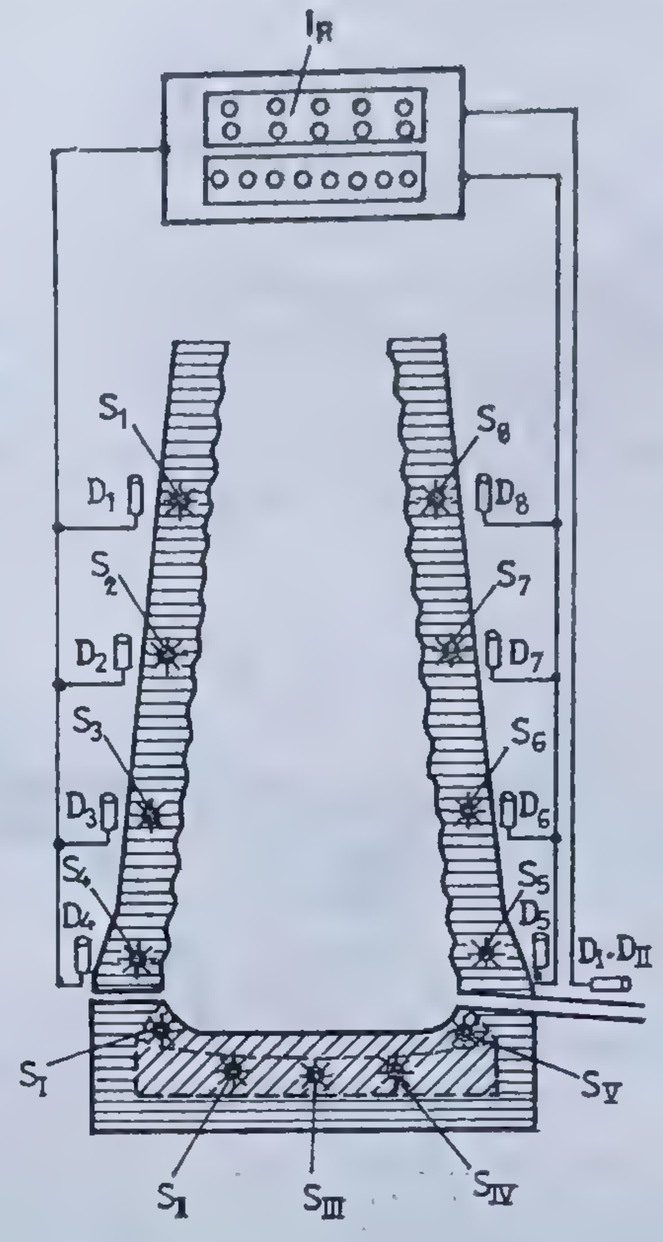


Fig. 2

masa topită din furnal, micşorînd astfel activitatea nivelului respectiv. La ieşirea din furnal detectorul de radiaţii indică, de asemenea, în masa topită, prezenţa sursei, ceea ce confirmă înregistrarea observată la nivelul de unde a căzut aceasta. În R. S. România această metodă este aplicată cu succes la mai multe furnale, fiind experimentată la început la scară de laborator şi apoi pilot. Determinarea uzurii căptuşelii refractare la furnale prin metoda trasorilor radioactivi este larg răspîndită în siderurgie, aplicîndu-se în multe ţări.

Determinarea gradului de omogenizare a băii de metal topit în cuptorul Siemens-Martin. În procesul de elaborare a şarjelor de oţel, o mare importanţă asupra calităţii lui o are gradul de omogenizare a băii de metal topit precum şi timpul de agitare necesar de trecere din baia de metal în zgură, a unor impurităţi nemetalice, care chiar în cantităţi foarte mici produc o înrăutăţire a calităţii oţelului. Mişcarea metalului topit în cuptorul Siemens-Martin s-a putut stabili cu ajutorul e.t., folosind radioizotopul ^{32}P, introdus în capsule de oţel special cu ∅25 m şi grosimea pereţilor de 2 mm şi care la rîndul lor au fost introduse în penele de oţel lungi de 5 — 6 mm şi ∅ = 12—14 mm. S-au mai utilizat şi alţi radioizotopi ca ^{60}Co, ^{103}Ru şi ^{192}Ir dar care, după topirea capsulelor, rămîn în baia de metal, pe cînd ^{32}P trece în zgură şi astfel şarja de oţel rămîne necontaminată. Primele experienţe la scară industrială au fost efectuate într-un cuptor S—M cu o şarjă de 370 t, folosind o activitate totală de 7 — 10 mCi/şarjă. După introducerea capsulelor radioactive în cuptor, s-au luat simultan probe din baia de metal şi zgură din 2 puncte diferite, la intervale de 2—3 min, în decurs de o oră şi radioactivitatea probelor s-a măsurat conform metodei descrise anterior. Rezultatele măsurătorilor de activitate au permis determinarea parametrilor principali ce caracterizează cinematica băii de metal topit, adică coeficientul de difuzie turbionară D şi viteza curenţilor de metal U. Astfel s-a găsit o relaţie ce leagă aceşti parametri de concentraţa C a radio-

izotopului în proba respectivă:

$$C = \frac{Q}{(2\sqrt{\pi D t})^3}\, e^{-\frac{(X-Ut)^2}{4Dt}} \qquad (42)$$

unde Q este cantitatea inițială de substanță radioactivă difuzată; D = coeficientul de difuzie cm²/s; t — timpul de distribuție a radioizotopului, s; X — distanța de la punctul de introducere a e.t. pînă la punctul de luare a probei, cm; U — viteza curentului de metal, cm/s. Presupunînd că distanța X rămîne aceeași, între concentrațiile C_1 și C_2 și C_3 corespunzătoare momentelor t_1, t_2, și t_3 putem scrie raporturile:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1}{I_2} \text{ și } \frac{C_1}{C_3} = \frac{I_1}{I_3} \qquad (43)$$

unde I_1, I_2 și I_3 reprezintă vitezele de numărare a activităților probelor de zgură, date în imp/min. Din relațiile (42) și (43) obținem parametrii D și U:

$$D = \frac{\frac{x^3}{t_1}\left(\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_3}\right)}{9{,}2\left\{\frac{\lg\left[\frac{I_2}{I_1}\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{3/2}\right]}{t_2 - t_1} - \frac{\lg\left[\frac{I_3}{I_1}\left(\frac{t_3}{t_1}\right)^{3/2}\right]}{t_3 - t_1}\right\}} \qquad (44)$$

$$U^2 = \frac{\left\{\frac{\lg\left[\frac{I_2}{I_1}\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{3/2}\right]}{t_3(t_2 - t_1)} - \frac{\lg\left[\frac{I_3}{I_1}\left(\frac{t_3}{t_1}\right)^{3/2}\right]}{t_2(t_3 - t_1)}\right\} \cdot \frac{X^2}{t_1}}{\frac{\lg\left[\frac{I_2}{I_1}\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{3/2}\right]}{t_2 - t_1} - \frac{\lg\left[\frac{I_3}{I_1}\left(\frac{t_3}{t_1}\right)^{6/2}\right]}{t_3 - t_1}} \qquad (45)$$

Cunoscînd acești parametri s-au stabilit 4 tipuri de omogenizare a metalului topit în cuptorul S—M, în funcție de regimul tehnologic și care la rîndul lui influențează asupra vitezei de oxidare a carbonului. De asemenea, cunoscînd coeficientul de difuzie al ^{32}P în baia de metal, se determină viteza de oxidare a carbonului, fapt important în elaborarea oțelului, care se poate observa din relația:

$$D = \frac{v_c}{0{,}14 \cdot 10^{-2} + 10^{-2}} \qquad (46)$$

în care D — coeficientul de difuzie cm²/s, v — viteza de oxidare a carbonului, % C/oră. În funcție de valorile lui D și U^2 se poate stabili cinematica metalului topit în cuptorul S—M. Astfel s-au determinat trei tipuri de mișcare a radioizotopului în baia de metal, ceea ce indică forma și felul curenților metalului topit:

a) $D < 0$ și $U^2 > 0$; are loc o mișcare pe bază de curenți de convecție, ceea ce arată că trasorul a ajuns la locul de luare a probei, din partea opusă locului de unde a fost introdus;
b) $D > 0$ și $U^2 > 0$, distribuția trasorului este de asemenea convectivă dar acesta provine din locul de introducere situat pe aceeași parte de unde s-a recoltat proba;
c) $D > 0$ și $U^2 < 0$; mișcarea este turbulentă (turbionară) în care variația concentrațiilor se compune dintr-o componentă orizontală ce variază după legea sinusului și alta verticală ce urmează legea cosinusului:

$$C_1 = M \sin\frac{xU}{2D} \text{ și } C_2 = M \cos\frac{xU}{2D}$$

în care $M = \frac{Q}{(2\sqrt{\pi D t})^3}\, e^{-\frac{x^2 - U^2 t^2}{4DT}}$ (47)

Determinarea vitezei de oxidare a carbonului în cuptorul S—M, ca rezultat al cunoașterii difuziei trasorului radioactiv în baia de metal, a condus la stabilirea unui regim optim de temperatură și durată în timp, ceea ce s-a concretizat prin economii însemnate și creșterea calității oțelurilor. În ultimul timp, pentru intensificarea proceselor în cuptoarele metalurgice se recurge la agitarea conținutului băii de metal topit cu ajutorul cîmpului magnetic. De asemenea, acest fenomen a fost studiat prin intermediul e.t. Anumite impurități în oțeluri cu sulf, carbon și fosfor pot determina defecte ale produselor laminate sau în prelucrarea lor termică și în plus pot influența negativ asupra proprietăților mecanice ale acestor mărci de oțeluri. De aceea cunoașterea proceselor de difuzie a acestor impurități în masa de oțel topit permite luarea unor măsuri eficace de conducere a procesului tehnologic în scopul eliminării lor din oțeluri în zgură (șlac). Acest lucru a fost realizat prin cercetări îndelungate, cu trasori radioactivi. Dizolvarea feroaliajelor în procesul de elaborare a oțelurilor la fel a fost elucidată cu ajutorul izotopilor radioactivi, permițînd îmbunătățirea parametrilor ce caracterizează oxidarea carbonului și gradul de aliere a oțelului — ceea ce reflectă o creștere calitativă a compoziției chimice a acestuia.

Determinarea vitezei de scurgere a metalului topit și a cantității lui, în agregatele cu funcționare continuă. În multe cazuri, în uzinele metalurgice, în secțiile de elaborare a oțelurilor sau în turnătorii este necesar să se cunoască viteza de curgere (debitul) a metalului topit în altă secție a cuptorului sau cînd acesta se toarnă în furnale de nisip destinate formării unor piese mari. Prin introducerea unui trasor radioactiv în baia de metal din cuptorul S—M, de exemplu ^{198}Au de activitate cunoscută, cu care se pregătesc probe denumite „ligatură" (un amestec de zgură și metal topit), marcate cu acest radioizotop, după omogenizarea lor cu masa metalului din cuptor se iau probe și se determină activitatea. Cu ajutorul raționamentului folosit în metoda diluției izotopice (v. *Diluție izotopică*) se calculează cantitatea de metal topit în cuptor M. Viteza de evacuare a metalului dintr-o secție a cuptorului în altă secție a aceluiași cuptor sau agregat de turnare se poate calcula în modul următor: Presupunem că, în intervalul de timp $\Delta t = t_2 - t_1$, în secția 1 curge metalul continuu, dar care, după timpul t_2, se evacuează în secția 2. Activitatea specifică a conținutului în secția 1 se micșorează, deoarece acesta se diluează cu material neradioactiv ce se introduce și astfel se poate scrie ecuația diferențială:

$$dI = -I\frac{v}{M}dt \qquad (48)$$

Rezolvarea acestei ecuații pentru intervalele de timp t_1 și t_2 în care se iau probele pentru măsurarea activității duce la obținerea sistemului de ecuații:

$$I_1 = I_0 e^{-\frac{vt_1}{M}}$$
$$I_2 = I_0 e^{-\frac{vt_2}{M}} \qquad (49)$$

din a cărui rezolvare în final rezultă relația:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{-\frac{v}{M}(t_1 - t_2)}$$

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = 0{,}434 \frac{v}{M}(t_2 - t_1) \qquad (50)$$

în care v — viteza de curgere iar M — masa metalului. În relația (50) mărimile I_1 și I_2 se măsoară experimental și reprezintă activitățile probelor luate la timpul t_1 și t_2. Cu ajutorul acestor valori se determină M după regula diluției izotopice și apoi se introduce valoarea lui M în (50) de unde se determină v. În unele cazuri, este necesar să se știe timpul de staționare a metalului în agregat. Pentru aceasta ne folosim de relația:

$$T = \frac{M}{v} = \frac{0{,}4343\,(t_2 - t_1)}{\lg \frac{I_1}{I_2}} \qquad (51)$$

Același raționament se poate face și pentru determinarea debitului de evacuare a zgurii din cuptoarele metalurgice.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Gălățeanu, I., Peteu, Gh., Grigorescu, L., Fodor, G., Bally, I., *Izotopii radioactivi și aplicațiile lor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1978.

ELEVATOR, utilaj care servește pentru transportul vertical al materialelor pulverulente, granulare sau în bucăți mici. Uneori se poate folosi și pentru transportul unor materiale solide umede, nelipicioase, chiar din lichidul din care s-au decantat. Constructiv și funcțional se întîlnesc trei tipuri de e.: cu cupe, cu paleți sau cu zale și în spirală, cu vibrații și cu posibilități de transfer de căldură. E. cu cupe sînt cele mai răspîndite; cupele de tablă de oțel, cauciuc sau mase plastice sînt fixate pe unul sau două lanțuri, ori pe o bandă fără sfîrșit, susținute de două roți, dintre care cea superioară antrenează e. De obicei, e. este închis într-o manta metalică pentru a împiedica răspîndirea prafului. Cupele iau materialul din jghiabul de alimentare 1 (fig. 1), îl ridică și-l descarcă

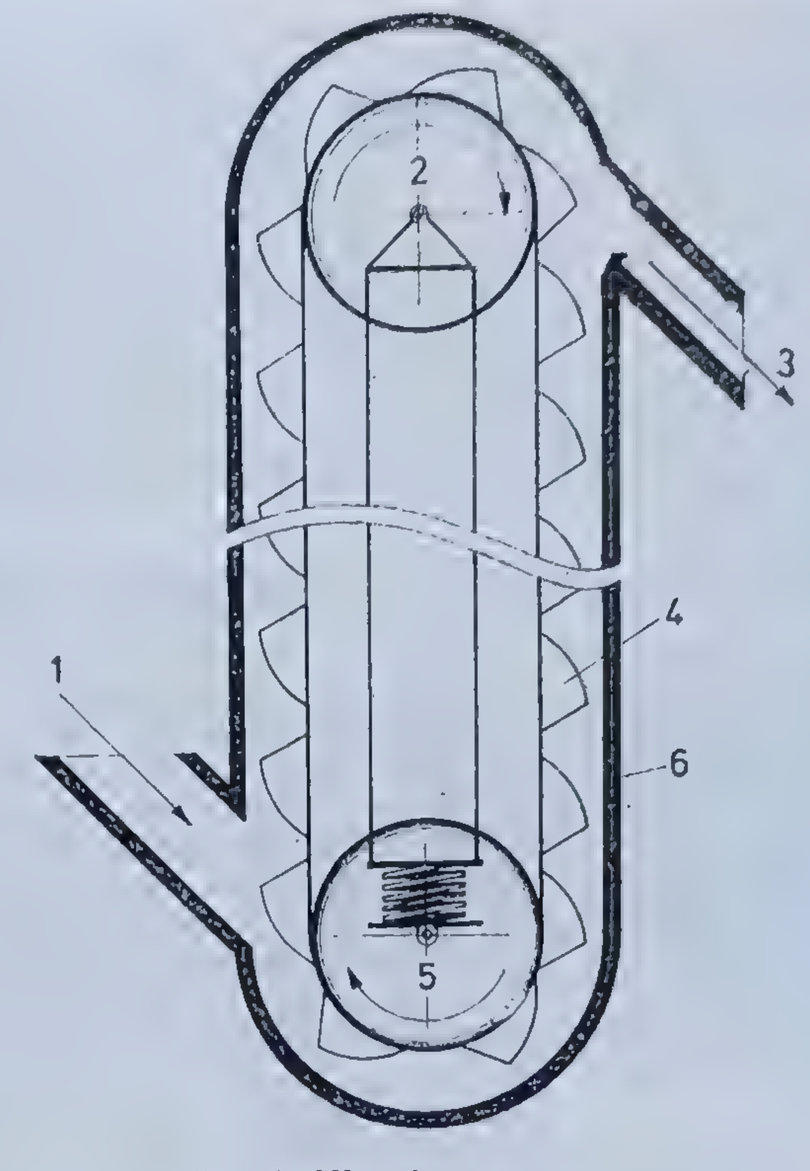


Fig. 1. Elevator cu cupe:
1 — alimentare; 2 — roată dințată de antrenare; 3 — ieșire material; 4 — cupe; 5 — roată dințată inferioară pentru întinderea lanțului sau a benzii; 6 — carcasă exterioară.

(în mai multe moduri) pe la capătul superior, 3. Înălțimea de transport este de 5—25 m, viteza de ridicare a cupelor de 0,4—2,5 m/s, uzual 0,7—1,5 m/s, iar debitul poate ajunge pînă la 150 t/h. Capacitatea maximă a cupelor este de 150 l, iar coeficientul de umplere ψ de 0,4—0,9, crescînd cu micșorarea diametrului mediu al particulelor materialului de transportat. O alimentare bună a e. trebuie făcută astfel încît materialul să nu se adune la partea inferioară în carcasă. După forma constructivă a părții superioare a e., acestea se pot clasifica în: e. cu descărcare centrifugală, gravitațională și continuă. În fig. 2 sînt reprezentate cele trei tipuri de e. după această clasificare. În privința modului de încărcare a cupelor

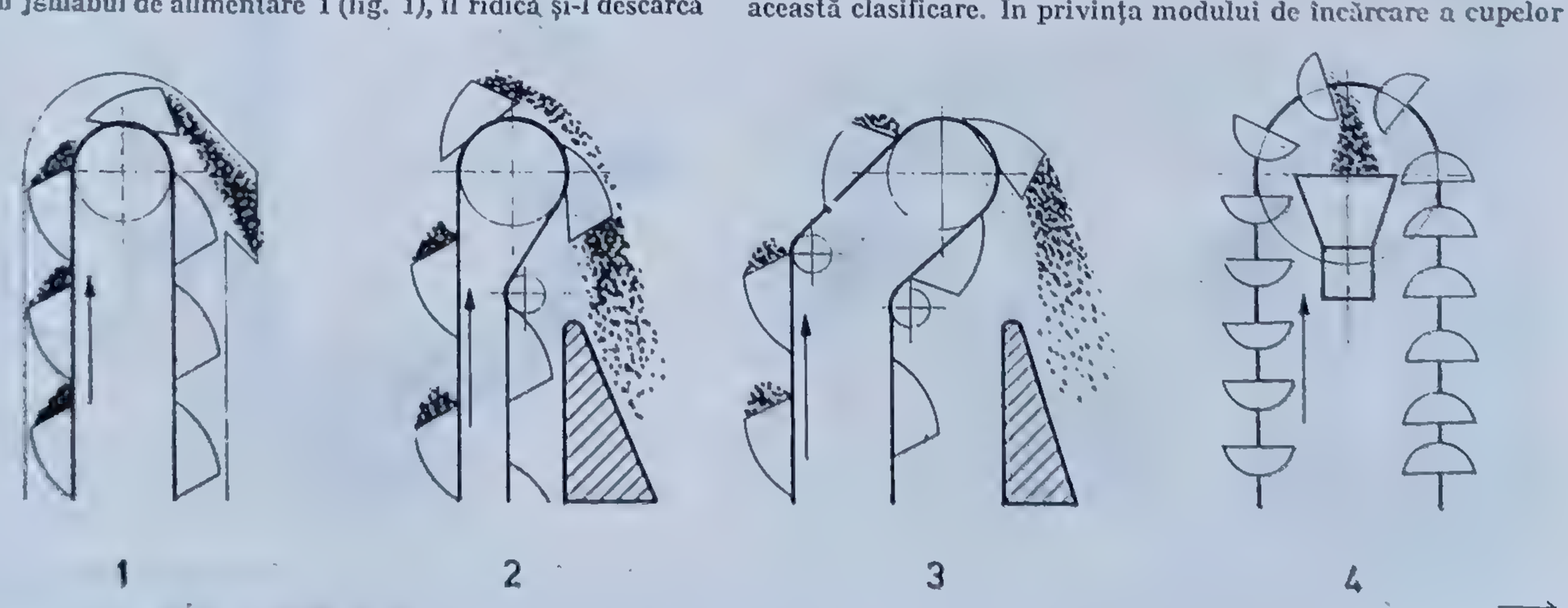


Fig. 2. Diverse execuții ale părții superioare a elevatorului pentru descărcarea cupelor:
1 — descărcare centrifugală; 2, 3 și 4 — descărcare gravitațională; 5 — descărcare continuă pe peretele cupei următoare; 6 — descărcare continuă ca la 5, la elevator înclinat, supraîncărcat.

în piciorul de alimentare, se întîlnesc următoarele tipuri: încărcare parțială prin raclarea de către cupe a materialului din piciorul e, și umplerea lor prin curgere direct în cupă, și cel de al doilea mod, prin încărcare numai în cupă, deasupra roții dințate de întindere. Uneori, aceste e. au în partea inferioară și o ușă pentru desfundare și curățire la nevoie. În sfîrșit și forma cupelor este adecvată modului de descărcare; cele pentru descărcare centrifugală avînd o deschidere mai mare pentru curgere ușoară, față de cele gravitaționale sau față de cele cu descărcare continuă. Acestea din urmă au peretele frontal plan și astfel înclinat încît materialul care se descarcă să poată aluneca pe peretele cupei următoare. Lățimile cupelor sînt de obicei standardizate și cuprinse între 150—600 mm.

E. cu descărcare centrifugală au cupele fixate pe un singur lanț sau pe o bandă fără sfîrșit, cu intervale între ele. Viteza este astfel aleasă încît să se creeze forța centrifugă necesară descărcării complete atunci cînd cupele se întorc pe roata dințată superioară (de antrenare). La viteze mai mici se ajută descărcarea centrifugală înclinînd puțin e. sau dînd lanțului o inflexiune locală în regiunea de descărcare. Debitul este funcție de viteza liniară a cupelor, de distanța între cupe, de volumul cupei, de greutatea specifică a materialului de transportat și de coeficientul de umplere al cupei ψ. Acesta are valori de 0,7—0,9 pentru pulberi, 0,6—0,8 pentru granule și 0,4—0,5 pentru bulgări. Pentru o bună descărcare, între forța centrifugă și greutatea granulelor de material se recomandă relația:

$$\frac{C}{G} = \frac{2}{3} \tag{1}$$

Dar: $$C = \frac{mv^2}{R} = \frac{G}{g} \cdot \frac{v^2}{R} = 2/3 \cdot G \tag{2}$$

Rezultă:

$$R = \frac{3}{2} \cdot \frac{v^2}{g} \tag{3}$$

în care C este forța centrifugă a granulei care se descarcă; G — greutatea granulei; m — masa granulei; v — viteza liniară a cupei; g — accelerația gravitațională; R — raza, măsurată din centrul roții superioare pînă în centrul de greutate al materialului din cupa care se descarcă. Aceasta înseamnă că raza roții dințate superioare este condiționată de viteza e. Distanța a_0 între cupe se calculează cu relația semiempirică:

$$a_0 = \frac{gr_1^2}{v^2} = 1{,}23\, r_1 \tag{4}$$

în care r_1 este raza interioară a roții dințate de antrenare, m. Debitul e, în t/h, este dat de relația:

$$Q_g = 3{,}6\, \psi \frac{c}{a_0} \gamma v \tag{5}$$

în care c este volumul cupei în dm³. Pentru v se recomandă valoarea:

$$v = 2{,}35\sqrt{2r_1} \tag{6}$$

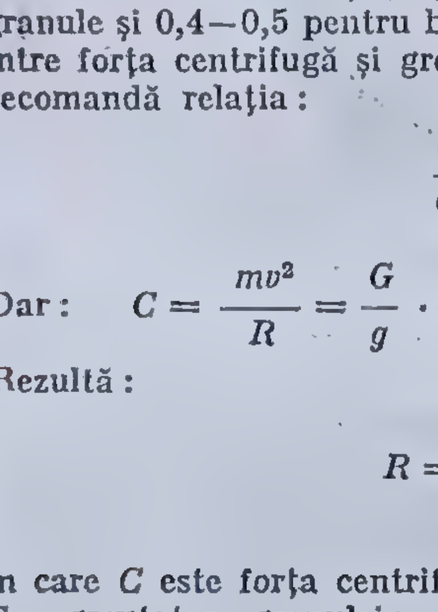
viteză la care aruncarea materialului se face numai pe marginea exterioară a cupei. Puterea necesară a e. cu cupe se apreciază cu relația semiempirică:

$$P = cGH \tag{7}$$

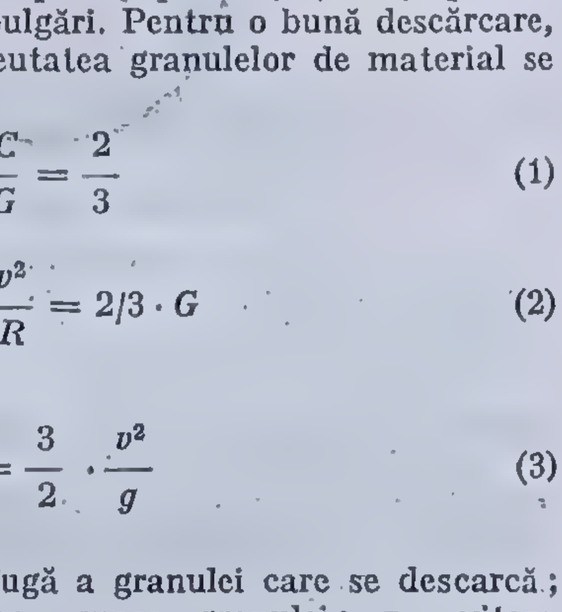
în care P este puterea în kW, c — un coeficient egal cu 0,005 pentru e. cu descărcare centrifugală și gravitațională și 0,0045 pentru cele cu descărcare continuă, G — debitul de transport, t/h, și H — înălțimea de ridicare, m. E. cu descărcare centrifugală au viteze mari, se folosesc pentru debite mici și mijlocii, pentru materiale nelipicioase și neabrazive și în general sînt ieftine comparativ cu celelalte tipuri.

E. cu descărcare gravitațională. Se folosesc pentru materialele care curg greu. Se descarcă prin răsturnarea completă a cupelor, acest lucru putînd fi realizat în mai multe feluri (v. fig. 2: 2, 3, 4): fie printr-o roată de ghidare sub roata de antrenare, fie prin înclinarea capului de descărcare cu ajutorul a două roți de ghidare fie prin golire interioară.

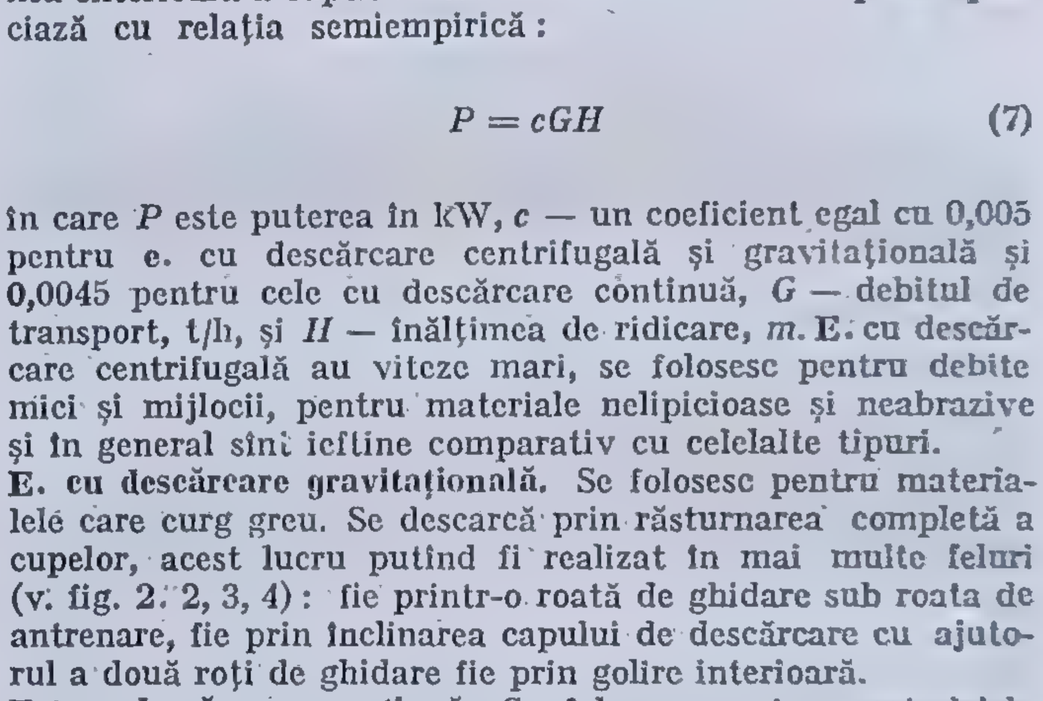
E. cu descărcare continuă. Se folosesc pentru materialele fragile, cu debite mari. La încărcare se lasă materialul de transportat să cadă cît mai uniform, pe un plan înclinat, direct în cupele care se ridică (v. fig. 3. 2).



5



6



1 2

Fig. 3. Modul de încărcare a cupelor elevatorului cu materialul pulverulent:

1 — cu dublă încărcare, prin raclare și curgere în cupă; 2 — încărcare prin curgere în cupă, deasupra roții dințate de întindere.

în tabelul nr. 1 sînt prezentate unele date caracteristice ale e cu cupe. **E. cu palete sau cu zale.** Acestea au, de obicei, o singură roată motoare, iar carcasa exterioară a e. este cu secţiune circulară.

Tabelul 1

Date pentru elevatoarele cu cupe

Capacitatea e.		
— cu descărcare centrifugală sau gravitaţională	14—150	t/h
— cu descărcare continuă	35—130	t/h
Viteza		
— pentru e. lente	0,2—0,5	m/s
— pentru e. rapide	1,0—1,7	m/s
Capacitatea cupelor	1,0—130	dm^3
Coeficientul de umplere a cupelor		
— pentru materiale grele, în bucăţi	0,5—0,6	—
— pentru materiale granulare	0,75—0,9	—

În interior este montat un lanţ cu palete perpendiculare pe direcţia de mişcare, montate ca şi cupele, la oarecare distanţă între ele.

Paletele sau zalele se fixează excentric pe lanţ (fig. 4), descărcarea făcîndu-se gravitaţional. Cînd se construiesc cu două

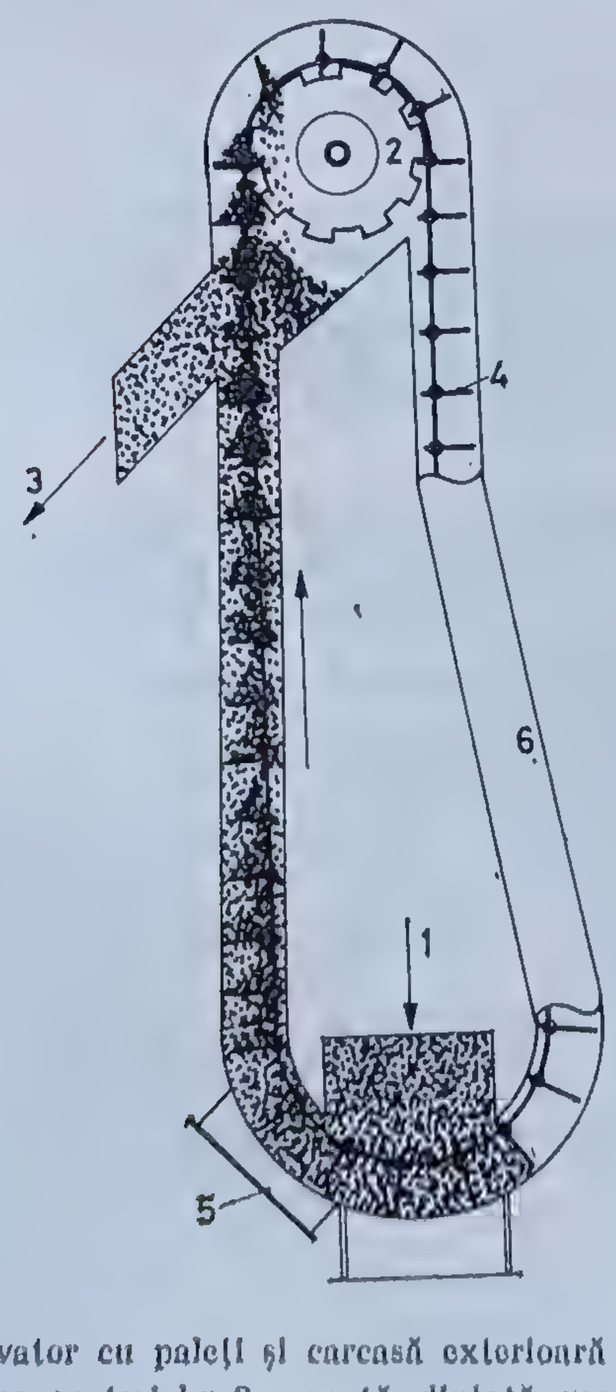


Fig. 4. Elevator cu paleţi şi carcasă exterioară din ţeavă: 1 — încărcare material; 2 — roată dinţată motoare; 3 — descărcare; 4 — paletă transportoare; 5 — gură de vizitare; 6 — carcasă exterioară cu secţiune circulară.

roţi dinţate, cîte una la fiecare capăt, e. pot fi în formă de Z, adică transportoare pe orizontală — e. — şi din nou transportoare pe orizontală. În acest din urmă caz, carcasa poate fi şi cu secţiune dreptunghiulară, cu perete despărţitor în mijloc.

E. spirale. Sînt aparate care folosesc efectul vibraţiilor pentru a face ca materialul granular să urce încet dar pe o lăţime mare, la înălţimi de 3—10 m. E. are o mare cantitate de material, depus pe o suprafaţă de cel puţin 10—20 ori mai mare decît cea ocupată de e. la cota de montaj. Din cauza suprafeţei mari pe care se află materialul în mişcarea sa ascensională, creată de vibraţii, se pot încorpora în utilajul propriu-zis, o serie de dispozitive pentru evaporarea urmelor de solvenţi din materialul transportat, compactare, răcire, încălzire, uscare, aglomerare, granulare, cernere, agitare, quench etc. E. spiral (fig. 5), montat vertical, este format

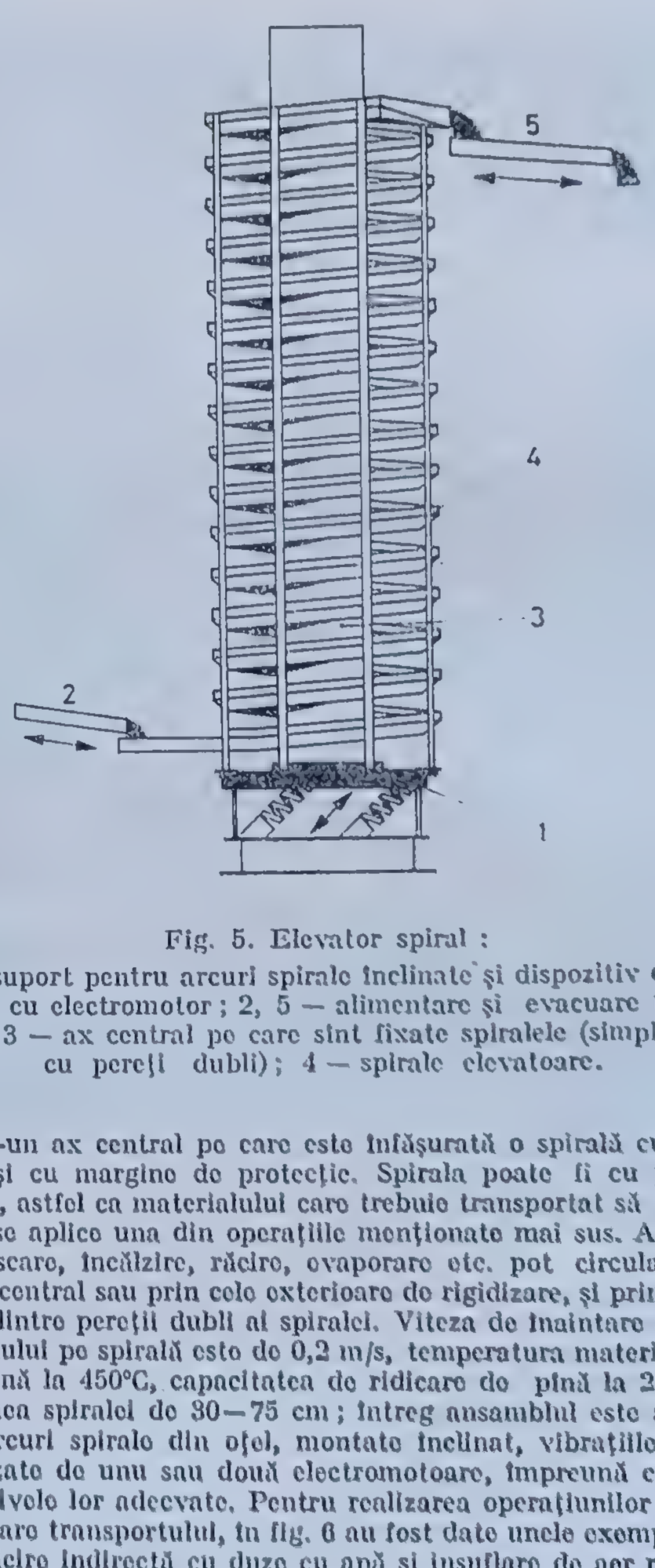


Fig. 5. Elevator spiral:
1 — suport pentru arcuri spirale înclinate şi dispozitiv de vibrare cu electromotor; 2, 5 — alimentare şi evacuare material; 3 — ax central pe care sînt fixate spiralele (simple sau cu pereţi dubli); 4 — spirale elevatoare.

dintr-un ax central pe care este înfăşurată o spirală cu pas mic şi cu margine de protecţie. Spirala poate fi cu pereţi dubli, astfel ca materialului care trebuie transportat să poată să i se aplice una din operaţiile menţionate mai sus. Agenţii de uscare, încălzire, răcire, evaporare etc. pot circula prin axul central sau prin cele exterioare de rigidizare, şi prin spaţiul dintre pereţii dubli ai spiralei. Viteza de înaintare a materialului pe spirală este de 0,2 m/s, temperatura materialului de pînă la 450°C, capacitatea de ridicare de pînă la 20 t/h, lăţimea spiralei de 30—75 cm; întreg ansamblul este aşezat pe arcuri spirale din oţel, montate înclinat, vibraţiile fiind realizate de unu sau două electromotoare, împreună cu dispozitivele lor adecvate. Pentru realizarea operaţiunilor suplimentare transportului, în fig. 6 au fost date unele exemple (3) de răcire indirectă cu duze cu apă şi insuflare de aer rece în masa granulară (4), răcire cu aer insuflat prin placa spirală

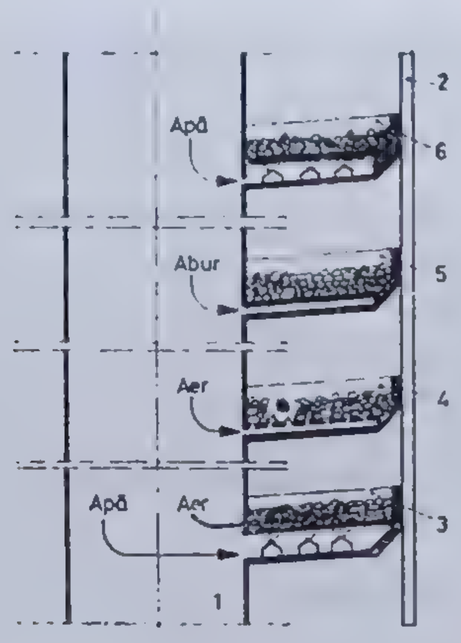
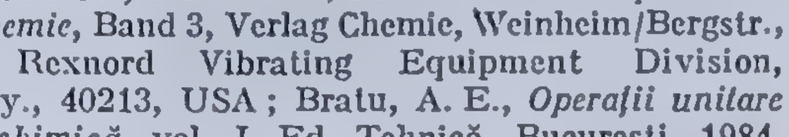


Fig. 6. Diverse operații unitare care pot fi făcute simultan cu transportul pe verticală al materialelor, cu ajutorul elevatorului spiral cu vibrații din fig. 5 (reprezentare schematică): 1 — axul central al elevatorului; 2 — unul din cele 4 brațe verticale exterioare de rigidizare a spiralelor elevatoare; 3 — răcire indirectă cu duze cu apă și insuflare de aer în masa granulară; 4 — răcire cu aer insuflat; 5 — încălzire cu abur; 6 — răcire cu apă injectată prin duze (similar cu 3).

găurită a e. (5), încălzire cu abur (6), răcire cu apă injectată prin duze. Acest tip de e. are numeroase aplicații în industria chimică, la fabricarea cauciucului sintetic, pentru transportul și uscarea granulelor care ies din presa de uscare șnec, la uscarea și transportul sării de la centrifugele de separare, la transportul și uscarea granulelor de mase plastice etc., în industria alimentară la transportul și prăjirea alunelor, a semințelor ș.a. Toate operațiile de transfer sînt intensificate de efectul de vibrație al *e.*

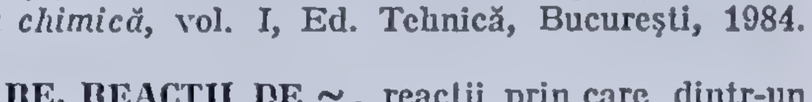
Bibl.: Grigoriu, I., *Transportul, depozitarea și ambalarea materialelor*, în *Manualul inginerului chimist*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1953; *Technik-Kleine Enzyklopädie*, Verlag Enziklopädie, Leipzig, 1957; Perry, H. R., Chilton, H. C., *Chemical Engineers Handbook*, Fifth Edition, 1973; Mac Graw Hill Book Co., New York; *Ullmanns Enciklopädie der technischen chemie*, Band 3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973; *** Rexnord Vibrating Equipment Division, Louisville, Ky., 40213, USA; Bratu, A. E., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1984.

ELIMINARE, REACȚII DE ~, reacții prin care dintr-un substrat X—A—Y se expulzează grupele X și Y, rezultînd un produs A, cu un grad de nesaturare mai mare decît substratul inițial X—A—Y. După poziția relativă a grupelor X și Y în moleculă, se disting mai multe tipuri de **e.**, și anume: a. **E.-α**: Cele două grupe X și Y sînt legate de același atom, rezultînd specii care grupează la atomul central numai 6 electroni (de exemplu, carbene **1**, silene **2**, nitrene sau imene **3** etc.):



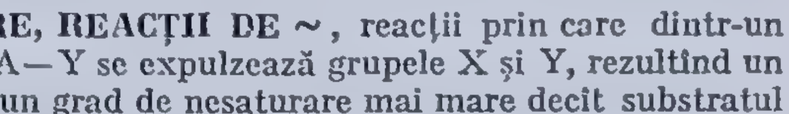
(1)

1



(2)

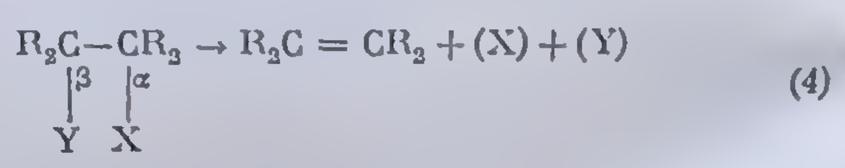
2



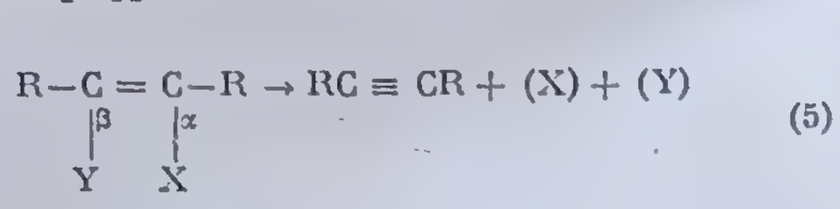
(3)

3

Produșii unei e.-α nu sînt produși stabili de reacție, dar pot apare drept intermediari în numeroase procese chimice (v. de exemplu, *Carbene*). b. E.-β. Cele două grupe X și Y sînt legate de doi atomi vecini în moleculă. Din punctul de vedere al studiilor teoretice și al aplicațiilor practice, e.-β sînt cele mai importante, acestea fiind reacții de formare de alchene (4) sau alchine (5):



(4)



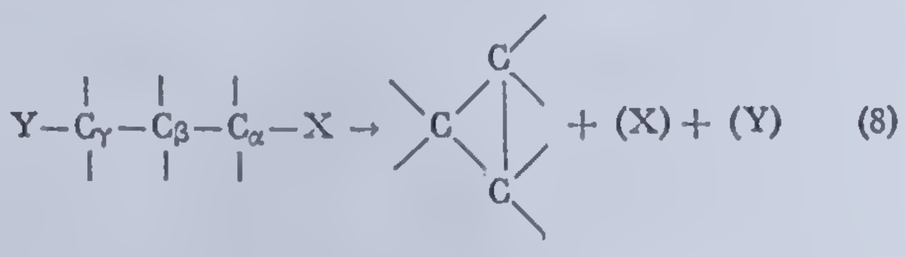
(5)

Produșii e.-β sînt produși stabili de reacție (v. *Alchene*, *Alchine*), chiar dacă aceasta implică și formarea de legături multiple între atomi de carbon și heteroatomi, sau numai între heteroatomi:

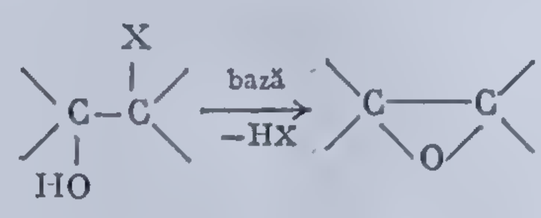
(6)

(7)

c. E.-γ, e.-δ etc.: aceste e. duc la compuși ciclici:



(8)



(9)

E. din această clasă se încadrează mai puțin în definiția dată. Cu tot caracterul nesaturat pe care îl au compușii cu un inel de trei atomi (v. de exemplu, *Ciclopropan*), produșii unei e. superioare (γ, δ etc.) nu pot fi considerați că au un caracter nesaturat mult mai pronunțat decît substratul din care au provenit.

MECANISMELE REACȚIILOR DE E.

Mecanismele reacțiilor de e. pot fi desemnate prin două simbolistici diferite, una dintre acestea tradițională, cealaltă, neacceptată unanim pînă la data de față (1989).

I. Clasificarea mecanismelor reacțiilor de e. după Ingold

1. *Tipuri fundamentale de mecanisme în reacțiile de formare de alchene.* Mersul unei reacții de e. depinde de natura reactantului și a mediului de reacție, precum și de natura grupelor expulzate, X și Y. Acestea se pot expulza ca atomi și/sau radicali liberi (acceptați de alți atomi și radicali liberi), în care caz mecanismul e. va fi homolitic. Pe de altă parte, se pot expulza ca specii deficitare în electroni (grupe electrofuge, Y, acceptate de un nucleofil sau bază) și specii posedînd o pereche de electroni neparticipanți (grupe nucleofuge, X, anioni sau grupe neutre, H_2O, NH_3 etc.). În acest din urmă caz, mecanismul e. va fi heterolitic. Pe lîngă aceste două tipuri fundamentale de mecanisme de e. grupele X și Y se pot elimina sincron, ca o moleculă X—Y, legăturile C—X și C—Y rupîndu-se concomitent cu formarea legă-

turii alchenice.

2. *Mecanisme heterolitice.* În e.-β sînt posibile trei mecanisme de e. heterolitică: a. Ruperea sincronă a legăturilor $C_\alpha-CX$ și $C_\beta-Y$, într-un singur proces concertat, în care dubla legătură alchenică se formează concomitent cu ruperea acestora (Mecanism *E*2 — eliminare bimoleculară). Cele mai multe e. decurgînd prin acest mecanism implică drept grupă electrofugă (Y) un proton, care este cedat unei baze (e. bazice):

$$B: + H-C_\beta R_2-C_\alpha R_2-X \rightarrow [\overset{\delta+}{B}\cdots H\cdots \underset{4}{CR_2=\!=\!=CR_2}\cdots \overset{\delta-}{X}] \rightarrow$$

$$\rightarrow CR=CR_2 + BH^+ + X^- \qquad (10)$$

Depinzînd de natura bazei, în starea de tranziție **4** pot avea loc despărțiri de sarcini (B: = HO^-, RO^- etc.), sau apariții de sarcini (B: = NR_3 etc.). Mecanismul *E*2 poate implica nu numai legături $C_\beta-H$; alături de proton, grupa Y poate fi și o grupă electrofugă heteroatomică, de exemplu, halogen:

$$3I^- + Br-CR_2-CR_2-Br \rightarrow I_3^- + CR_2=CR_2 + 2\,Br^- \qquad (11)$$

b. Ruperea inițială a grupei nucleofuge (mecanism *E*1, e. unimoleculară). Ionizarea legăturii $C_\alpha-X$ duce la formarea unui carbocation **5**, care se stabilizează prin expulzarea unei grupe electrofuge, de regulă un proton:

$$H-CR_2-CR_2-X \xrightarrow{\text{lent}} H-CR_2-\underset{5}{\overset{+}{C}R_2} + X^- \qquad (12)$$

$$5 \xrightarrow{\text{rapid}} CR_2=CR_2 + (H^+) \qquad (13)$$

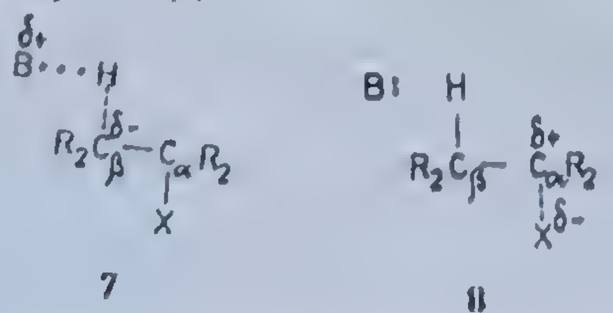
Etapa lentă în e. *E*1 este aceeași ca în substituțiile *SN*1.

c. Ruperea inițială a grupei electrofuge (Mecanism *E*1cB—eliminare unimoleculară din baza conjugată). Intermediarul acestui tip de e. este carbanionul **6**, format prin extragerea unui proton de către o bază din substratul inițial, sau prin ionizarea legăturii $C_\beta-Y$, în caz că această legătură este ușor ionizabilă:

$$B: + H-C_\beta R_2-C_\alpha R_2-X \rightarrow BH^+ + \underset{6}{^-:CR_2-CR_2-X} \qquad (14)$$

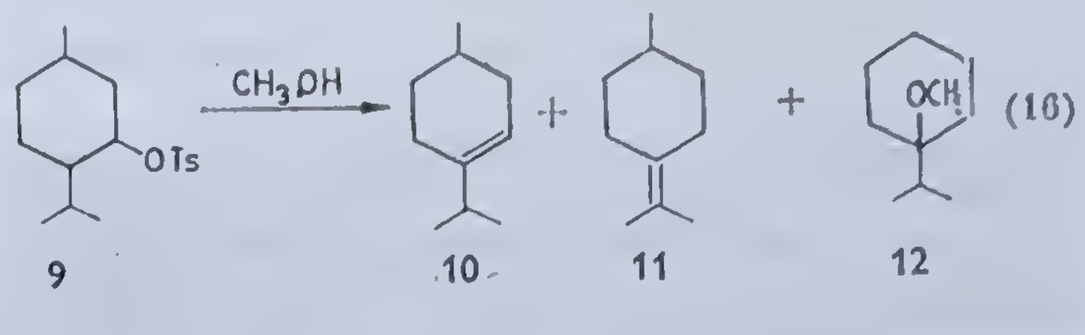
$$6 \rightarrow CR_2=CR_2 + X^- \qquad (15)$$

Mecanismul *E*1cB, în caz că etapa (14) este lentă, poate fi greu distins de mecanismul *E*2 prin metode cinetice, pe care se bazează în primul rînd atribuirea tipului de mecanism în simbolistica Ingold. Includerea altor informații cu privire la mersul e. (regioselectivitatea și stereochimia în special) a dus la concluzia (D. V. Banthorpe, H.C. Brown, J. F. Bunnett, W. H. Saunders, J. Sicher etc.) că în e. cu formare de alchene, ca și în alte tipuri de e. (de exemplu, e.-γ, F. G. Bordwell, A. Nickon etc.; e.-α, J. Hine) există un spectru continuu de mecanisme cuprins între *E*1 și *E*1cB, în care mecanismul *E*2 reprezintă un caz ideal. Starea de tranziție de tip **4** este astfel rară, în e. prin mecanism *E*2 fiind frecvente stări de tranziție de tip *E*1cB (**7**), respectiv de tip *E*1 (**8**):



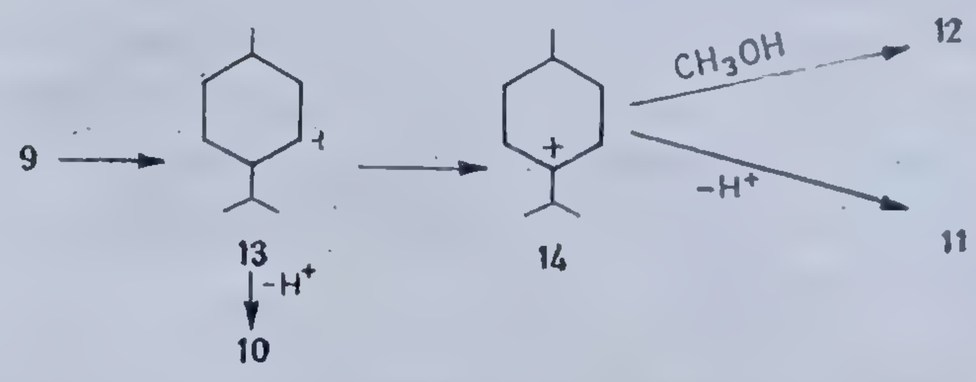
7 **8**

3. *Criterii experimentale în desemnarea tipului de mecanism în* e. a. *Natura produșilor de reacție.* Mecanismul *E*1 este ușor de atribuit prin examinarea tuturor produșilor de reacție. Intervenția în proces a unui carbocation **5** va fi recunoscută prin alte reacții specifice ale carbocationilor, de exemplu, transpoziții și/sau reacții cu nucleofili:



(16)

Alchena **10** este produsul normal de reacție. Formarea produșilor anormali de reacție (**11** și **12**) se explică prin transpoziția cationului secundar format inițial (**13**) în cationul terțiar **14**. În e. *E*2 cu stări de tranziție de tip *E*1, asemenea reacții nu pot avea loc:



Tipul stării de tranziție în e. *E*2 poate fi indicat de orientarea observată în e. La compuși de tip **15**, e. de HX poate da naștere la două alchene, o alchenă marginală **16** și o alchenă centrală **17**:

$$\underset{\underset{15}{}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH(X)-CH_3} \xrightarrow{-HX} \rightarrow CH_3CH_2CH_2-CH=CH_2 + \underset{16}{}$$

$$+ CH_3CH_2CH=CH-CH_3 \qquad (17)$$
$$\underset{17}{}$$

Se constată că, funcție de natura grupei X, e. poate duce preferențial la alchena cea mai substituită (orientare Zaițev) sau la alchena marginală, cea mai puțin substituită (orientare Hoffmann). Observarea unei orientări Zaițev în e. este o indicație pentru o stare de tranziție de tip *E*1 (**8**), în timp ce orientarea Hoffmann desemnează o stare de tranziție de tip *E*1cB (**7**). Orientarea Zaițev se stabilește în cazul în care X este halogen sau $ArSO_2$; orientarea Hoffmann este specifică grupelor „oniu" (săruri cuaternare de amoniu, $X = \overset{+}{N}(CH_3)_3$), deși se cunosc excepții de la aceste reguli. Astfel, chiar în cazul reacției (17) cu X = halogen, proporția de alchenă marginală variază foarte mult cu natura halogenului. Alchena marginală **16** rezultă în proporție de 81,7%, dacă X = F, și numai în proporție de 19,8%, dacă X = I. Dacă $X = \overset{+}{N}(CH_3)_3$ proporția acesteia depășește 90%. Orientarea Hoffmann este astfel favorizată de grupe X cu efect puternic atrăgător de electroni, care acidifiază mai mult atomii de hidrogen legați de un atom de carbon primar, decît pe cei legați de un atom de carbon secundar. În atribuirea mecanismului *E*1cB un rol important îl joacă cap-

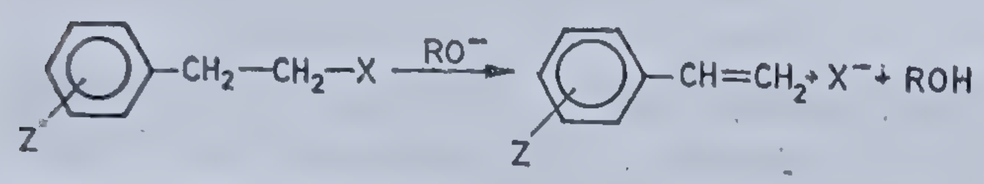
tarea intermediarului carbanionic cu electrofili. Aceasta se realizează cel mai simplu prin schimb izotopic H—D (sau H—T):

$$H-A-X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} {}^{-}:A-X \xrightarrow{k_2} A \mid X:^{-} \qquad (18)$$

$$\downarrow S-D$$

$$D-A-X;\ S-D = \text{solvent deuterat}$$

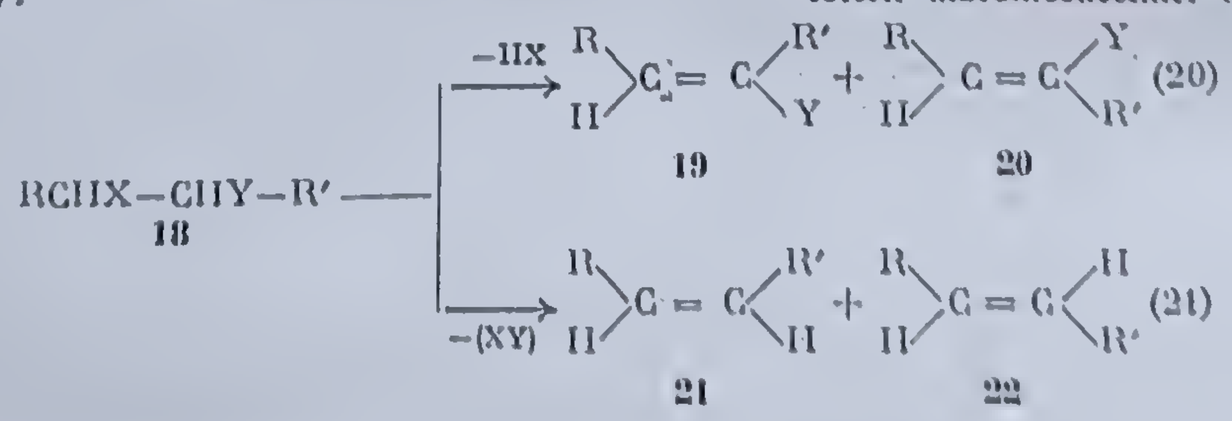
Observarea produsului de schimb izotopic D—A—X alături de produsul de eliminare A este o indicație certă pentru mecanismul *E*1cB. Totuși, neobservarea acestuia nu exclude acest mecanism în caz că $k_2 \gg k_1$. Mecanismul *E*1cB a fost dovedit în acest fel în reacțiile de e.-α ducînd la carbene (v. *Carbene*). 2. *Date cinetice*. O ecuație de viteză de ordinul întîi permite recunoașterea mecanismului *E*1, deși în caz că baza este însăși solventul, e. bimoleculară va prezenta o cinetică similară. O ecuație de ordinul doi poate indica fie un mecanism *E*2, fie un mecanism *E*1cB. Chiar dacă ecuația de viteză nu dă un răspuns clar cu privire la tipul de mecanism, studiile cinetice sînt deosebit de importante în atribuirea mecanismului e., în caz că aceasta se studiază pe un grup de compuși cu structuri diferite, permițînd stabilirea unor relații de tip Hammett sau Taft. Astfel, parametrul ρ este negativ în eliminările *E*1 și pozitiv în eliminările *E*2 și *E*1cB, fiind cu atît mai mare cu cît starea de tranziție este mai apropiată de starea de tranziție **7**. Un exemplu îl constituie reacția (19):



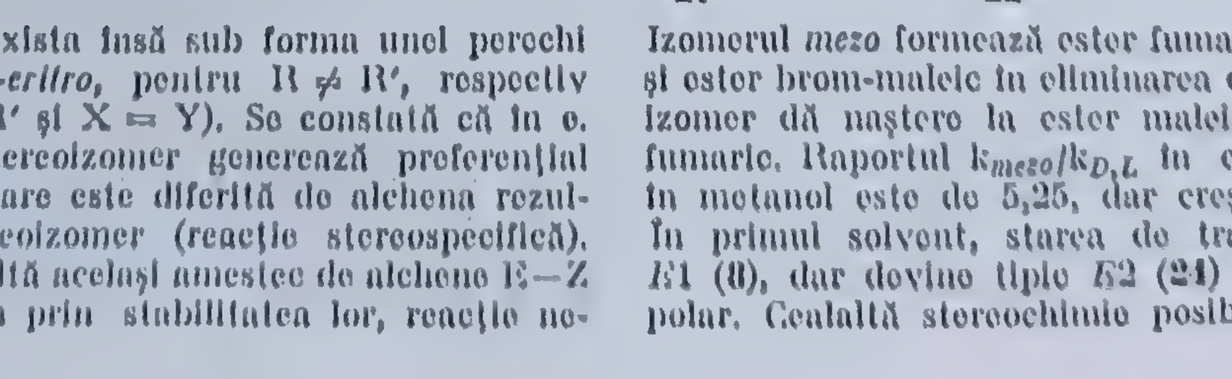
(19)

Valoarea lui ρ	X =		
funcție de natura	Br	$\overset{+}{S}(CH_3)_2$	$\overset{+}{N}(CH_3)_3$
lui X:	+2,1	+2,7	+3,77

Alte date cinetice importante în studiul reacțiilor de e. vor fi menționate la stereochimia e. Efectele cinetice izotopice pot da informații cu privire la ruperea legăturii Cβ—H și deci la tipul de mecanism adoptat de reacție. 3. *Stereochimia* e. În reacții cu formare de alchene, din etani tetrasubstituiți (de exemplu, **18**), pot lua naștere perechi de alchene stereoizomere E—Z (*trans-cis*):

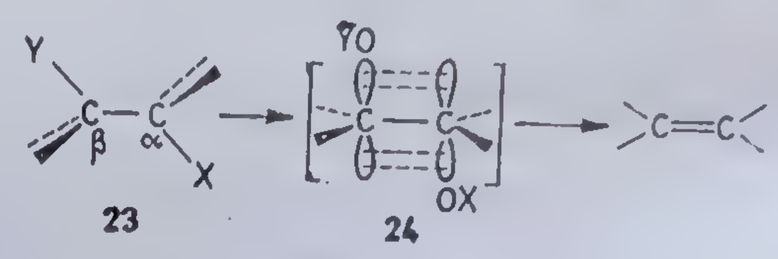


19 **20**



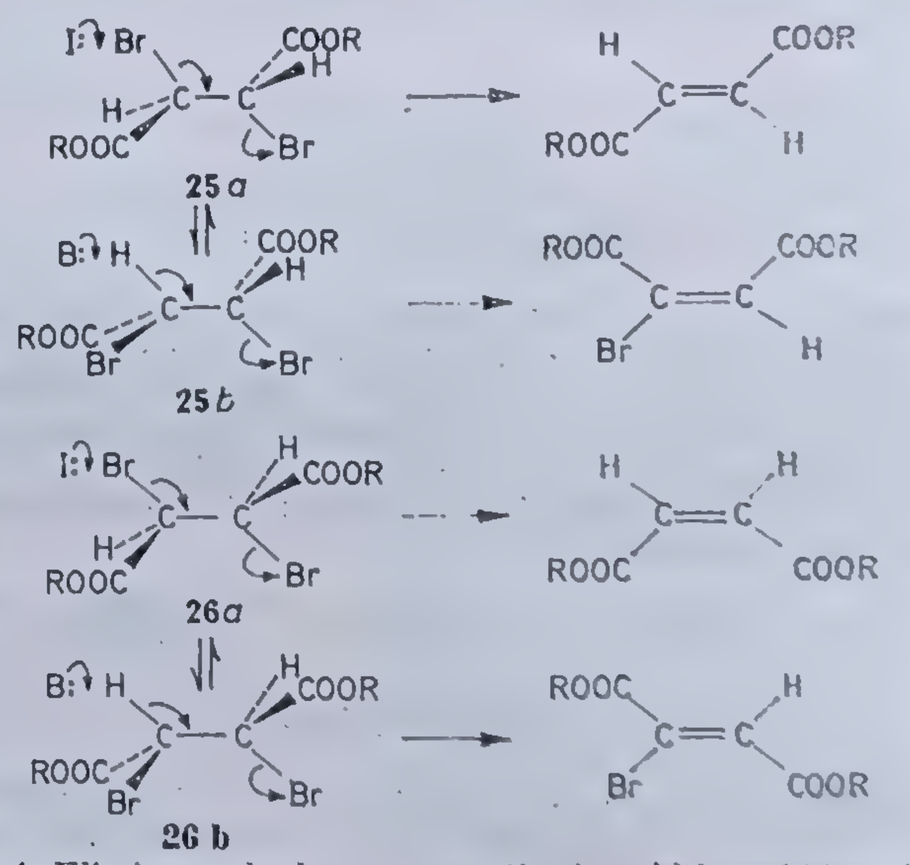
21 **22**

Compușii de tip **18** pot exista însă sub forma unei perechi de diastereoizomeri (*treo-eritro*, pentru R ≠ R', respectiv *D,L - mezo*, pentru R = R' și X = Y). Se constată că în e. de tip *E*2, fiecare diastereoizomer generează preferențial numai una din alchene, care este diferită de alchena rezultată din celălalt diastereoizomer (reacție stereospecifică). În e. de tip *E*1, fie că rezultă același amestec de alchene E—Z (dacă acestea diferă puțin prin stabilitatea lor, reacție nestereospecifică), fie numai alchena cea mai stabilă (*E*, reacție stereoselectivă). Procesul stereospecific poate adopta două stereochimii diferite, după conformația din care are loc e. din **18**. Dacă această conformație este *antiperiplanară* (**23**), e. este *anti* (în literatura veche denumită eliminare *trans*) și se caracterizează prin: i) cei 4 centri ai e., Y—Cβ—Cα—X, sînt situați în același plan, ii) orbitalii *p* care se dezvoltă la Cα și Cβ se întrepătrund în starea de tranziție **24** și obligă legăturile, care inițial formau un unghi de 60°, să tindă să se eclipseze, iii) unghiul diedric format de legăturile Cα—X și Cβ—Y este în starea inițială ca și în starea de tranziție 180°.



23 **24**

Se poate deduce că acel diastereoizomer care în conformația necesară e. prezintă grupe voluminoase în *gauche*, va reacționa mult mai greu decît diastereoizomerul în care aceste grupe sînt în *anti* (efect de eclipsare). Efectul de eclipsare este cu atît mai mare cu cît eliminarea este mai apropiată de o e. ideală *E*2. Drept exemplificare, vom considera esterul *mezo*-dibromosuccinic **25**, din care se poate elimina brom (cu ion iodură) sau acid bromhidric, și eliminările corespunzătoare din esterul *D,L*-dibromosuccinic **26** (fig. 1).

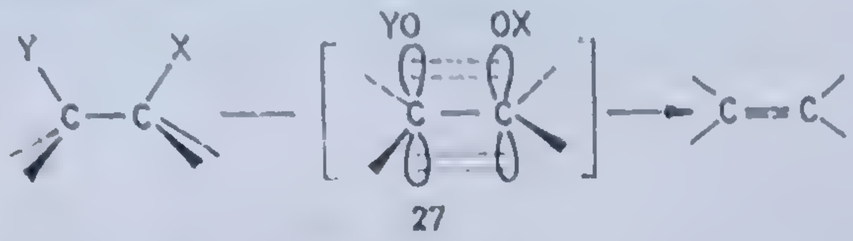


25 a **25 b** **26 a** **26 b**

Fig. 1. Eliminare de brom, respectiv de acid bromhidric din esterii dibromosuccinici diastereoizomeri.

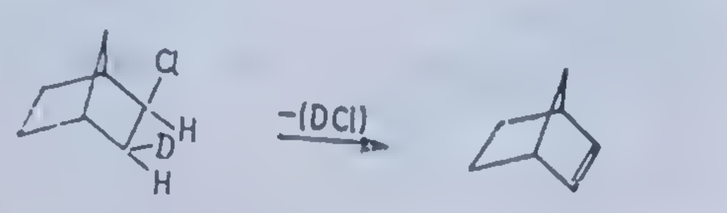
Izomerul *mezo* formează ester fumaric, în eliminarea de brom, și ester brom-maleic în eliminarea de HBr. Celălalt diastereoizomer dă naștere la ester maleic, respectiv ester bromofumaric. Raportul $k_{mezo}/k_{D,L}$ în eliminare de brom cu KI în metanol este de 5,25, dar crește la peste 10^3 în DMF, în primul solvent, starea de tranziție este apropiată de *E*1 (**8**), dar devine tipic *E*2 (**21**) în dizolvantul aprotic dipolar. Cealaltă stereochimie posibilă pentru *E*2 este elim-

narea *sin*, dintr-o conformație *sinperiplanară*, caracterizată prin: i) cei patru centri ai eliminării sînt situați în același plan, ii) legăturile $C_\alpha-X$ și $C_\beta-Y$ formează un unghi diedric de 0°, iii) geometria stării de tranziție permite și în acest caz întrepătrunderea orbitalilor *p* în curs de dezvoltare:



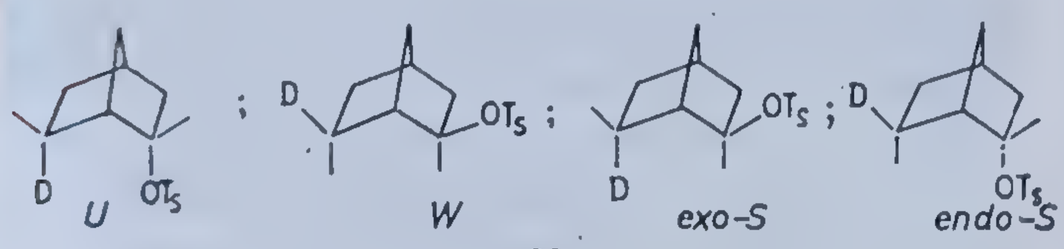
27

E. sin este observată în acele cazuri în care conformația antiperiplanară nu poate fi adoptată, un exemplu fiind redat mai jos:



(22)

S-a ajuns la generalizarea că viteza unei e. este maximă cînd unghiurile diedre formate de legăturile $C_\alpha-X$ și $C_\beta-Y$ sînt fie 0° fie 180° (sau apropiate de acestea) și minimă cînd acest unghi este de 90° (C. H. dePuy etc.). Cauza este întrepătrunderea orbitalilor *p* în curs de dezvoltare în starea de tranziție. E. *anti* și *sin* pot interveni și în e. — γ. Astfel, cei doi tosilați de 2-norbornil (28), monodeuterați în poziția 6, pot forma fiecare o pereche de stereoizomeri, stereoizomerii fiind desemnați ca mai jos:



28

Notarea acestora ține seama de forma care o ia cadrul celor 5 atomi implicați în e., Y—C_γ—C_β—C_α—X, de U, W sau seceră (în l. engleză *sickle*, *S*). S-a constatat (Nickon și Werstiuk, 1967) că tosilatul *endo* elimină preferențial din U (corespunzînd unei eliminări *sin* dintr-o conformație *sinperiplanară*), în timp ce *exo* elimină mai ușor din *exo-S* (eliminare *anti* dintro conformație *antiperiplanară*).

4. *Alte mecanisme de* e. Într-un substrat putînd suferi o eliminare bazică, atacul bazei se poate produce atît la atomul de H legat de C_β, dar și la atomul de carbon C_α. Se poate stabili o stare de tranziție 29, similară unei stări de tranziție a unei reacții *SN2* (30) și care să ducă la eliminare (Parker și Winstein):

29 30

Cum atacul se produce la atomul de carbon, tipul acesta de e. este desemnat prin *E2C*. Pentru diferențiere, e. bazică obișnuită este uneori desemnată prin *E2H*. În literatură se cunosc numeroase exemple în care grupele X și Y se elimină concertat ca o moleculă X—Y, printr-o stare de tranziție ciclică 31:

31 (23)

Procesul (23) va fi o e. *sin*. Exemple de astfel de reacții sînt date de piroliza acetaților de alchil, a xantogenaților (reacție Cugaev) etc.

II. Alt tip de desemnare a mecanismelor de e.

Simbolurile de tip Ingold, folosite pentru desemnarea mecanismelor de reacție, suferă de numeroase dezavantaje, printre care cel mai important este acela că nu sugerează tipurile de legături care se rup și se formează în proces, etapele care au loc. Trebuie cunoscut mecanismul pentru a înțelege semnificația simbolurilor folosite. În afară de aceasta, simbolistica nu poate fi adaptată lărgirii cunoștințelor noastre cu privire la mersul unui anumit proces, sau nu poate cuprinde alte tipuri de mecanisme descoperite ulterior. Astfel, o serie de e. implică în primă fază transferul unui electron de la un donor (Don:) la substrat:

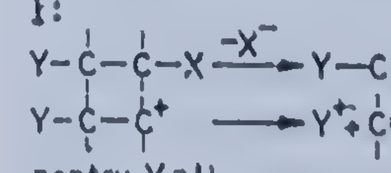
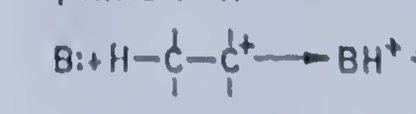
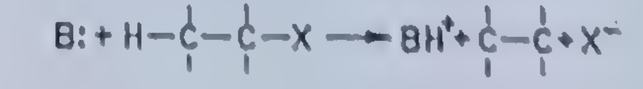
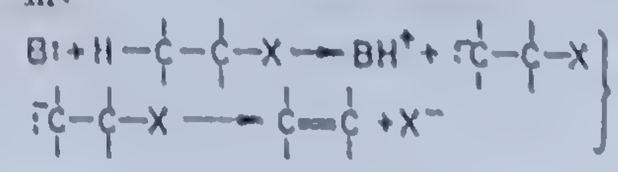
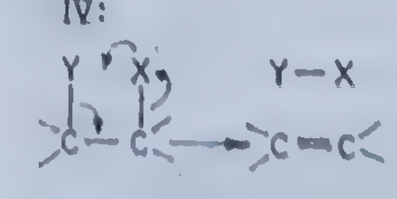
$$\text{Don:} + \text{Y—A—X} \xrightarrow{T} \underset{32}{\text{Don}^+ + (\text{X—A—Y})^{\cdot-}} \qquad (24)$$

$$(\text{X—A—Y})^{\cdot-} \rightarrow \text{Y—A}\cdot + \text{X}^- \text{ etc.} \qquad (25)$$

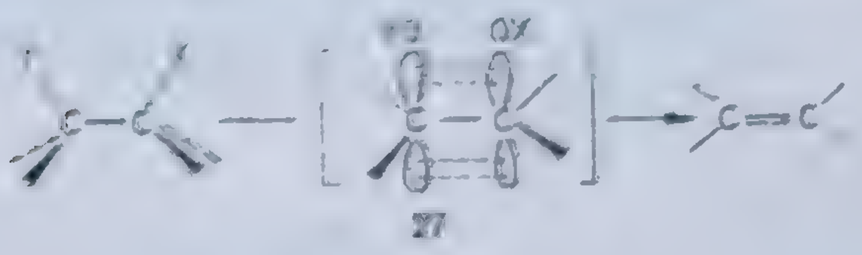
Reacțiile de generare ale grupei carbonil ($\rangle C{=}O$) și a altor grupe nesaturate heteroatomice nu se pot simboliza sugestiv în acest mod. Ținînd seama de aceste fapte, Comisia de Chimie Fizică Organică (Londra, 1984) a făcut propuneri de noi simboluri pentru desemnarea mecanismelor de reacție. În tabelul 1 sînt extrase cîteva exemple pentru reacția

Tabelul 1

Simboluri folosite pentru desemnarea mecanismelor reacțiilor de eliminare (Ein)

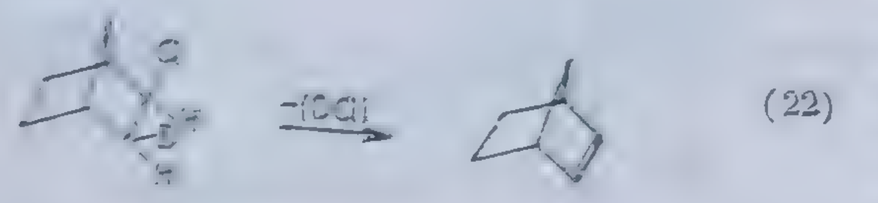
Tipul eliminării, exemple:	Simbol:	
	Tip Ingold	Comisia de Chimie Fizică Organică
I:  pentru Y = H 	*E*1	$D_N + D_E$
	*E*1	$D_N + A_h D_E$
II: 	*E*2	$A_{bh} D_H D_N$
III: 	*E*1cB	$A_{bh} D_H + D_N$
IV: 	E_i	$D_N A D_E$

...este vie, datorită conformației *sinperiplanară*, caracterizată prin faptul că cei patru centri ai eliminării sînt situați în același plan. Și legăturile $C_\alpha-X$ și $C_\beta-Y$ formează un unghi diedric de 0°, iar geometria stării de tranziție permite și în acest caz întrepătrunderea orbitalilor *p* în curs de dezvoltare:



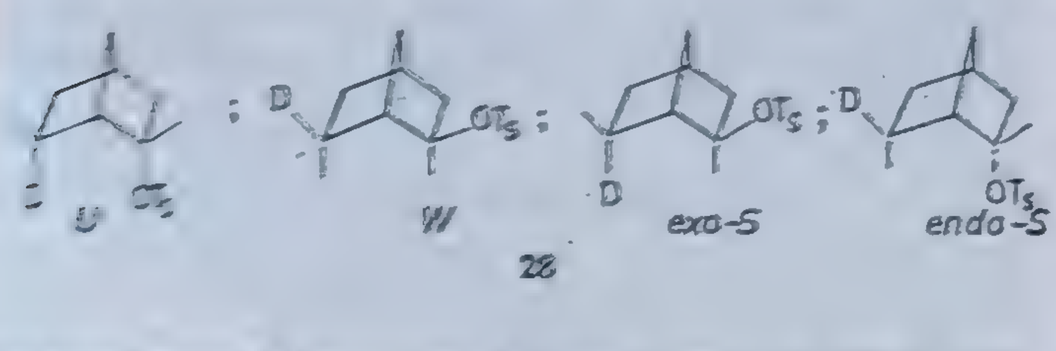
27

E. *sin* este observată în acele cazuri în care conformația antiperiplanară nu poate fi adoptată, un exemplu fiind redat mai jos:



(22)

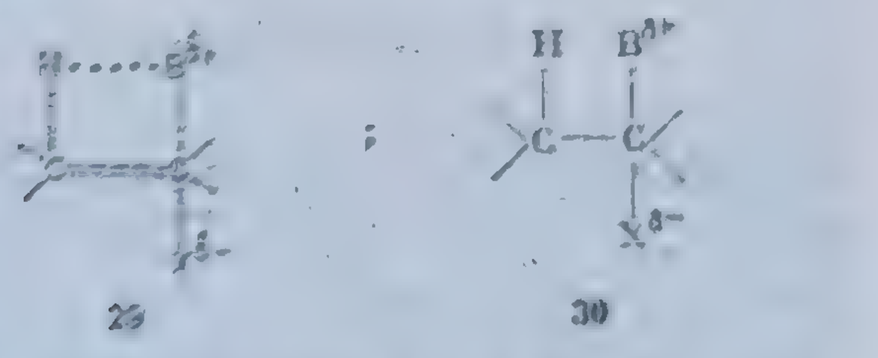
Se ajunge la generalizarea că viteza unei e. este maximă cînd unghiurile diedre formate de legăturile $C_\alpha-X$ și $C_\beta-Y$ sînt fie 0° fie 180° (sau apropiate de acestea) și minimă cînd acest unghi este de 90° (C. H. dePuy etc.). Cauza este întrepătrunderea orbitalilor *p* în curs de dezvoltare în starea de tranziție. E. *anti* și *sin* pot interveni și în e. — γ. Astfel, cei doi tosilați de 2-norbornil (**28**), monodeuterați în poziția 1, pot forma fiecare o pereche de stereoizomeri, stereoizomerii fiind desemnați ca mai jos:



28

Notarea acestora ține seama de forma care o ia cadrul celor 5 atomi implicați în e., Y—C_γ—C_β—C_α—X, de U, W sau seară (în I. engleză *sickle, S*). S-a constatat (Nickon și Werstiuk, 1967) că tosilatul *endo* elimină preferențial din U (corespunzînd unei eliminări *sin* dintr-o conformație *sinperiplanară*), în timp ce *exo* elimină mai ușor din *exo-S* (eliminare *anti* dintr-o conformație *antiperiplanară*).

4. *Alte mecanisme de e.* Într-un substrat putînd suferi o eliminare bazică, atomul bazei se poate produce atît la atomul de H legat de C_β, dar și la atomul de carbon C_α. Se poate atinge o stare de tranziție **29**, similară unei stări de tranziție a unei reacții S_N2 (**24**), și care va duce la eliminare (Parker și Winstein):



29 30

Cum atacul se produce la atomul de carbon, tipul acesta de e. este desemnat prin *E2C*. Pentru diferențiere, e. bazică obișnuită este uneori desemnată prin *E2H*. În literatură se cunosc numeroase exemple în care grupele X și Y se elimină concertat ca o moleculă X—Y, printr-o stare de tranziție ciclică **31**:

31 (23)

Procesul (23) va fi o e. *sin*. Exemple de astfel de reacții sînt date de piroliza acetaților de alchil, a xantogenaților (reacție Ciugaev) etc.

II. Alt tip de desemnare a mecanismelor de e.

Simbolurile de tip Ingold, folosite pentru desemnarea mecanismelor de reacție, suferă de numeroase dezavantaje, printre care cel mai important este acela că nu sugerează tipurile de legături care se rup și se formează în proces, etapele care au loc. Trebuie cunoscut mecanismul pentru a înțelege semnificația simbolurilor folosite. În afară de aceasta, simbolistica nu poate fi adaptată lărgirii cunoștințelor noastre cu privire la mersul unui anumit proces, sau nu poate cuprinde alte tipuri de mecanisme descoperite ulterior. Astfel, o serie de e. implică în primă fază transferul unui electron de la un donor (Don:) la substrat:

$$\text{Don:} + \text{Y—A—X} \xrightarrow{T} \text{Don}^{\cdot+} + (\text{X—A—Y})^{\cdot-} \quad (24)$$

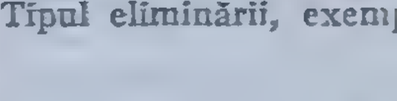
32

$$(\text{X—A—Y})^{\cdot-} \rightarrow \text{Y—A}\cdot + \text{X}^- \text{ etc.} \quad (25)$$

Reacțiile de generare ale grupei carbonil ($\rangle C=O$) și a altor grupe nesaturate heteroatomice nu se pot simboliza sugestiv în acest mod. Ținînd seama de aceste fapte, Comisia de Chimie Fizică Organică (Londra, 1984) a făcut propuneri de noi simboluri pentru desemnarea mecanismelor de reacție. În tabelul 1 sînt extrase cîteva exemple pentru reacția

Tabelul 1

Simboluri folosite pentru desemnarea mecanismelor reacțiilor de eliminare (Em)

Tipul eliminării, exemple:	Simbol:	
	Tip Ingold	Comisia de Chimie Fizică Organică
I:  pentru Y=H	E1	$D_N + D_E$
	E1	$D_N + A_H D_E$
II:	E2	$A_{bH} D_H D_N$
III:	E1cB	$A_{bH} D_H + D_N$
IV:	E_i	$D_N A D_E$

de e., în scopul de a arăta avantajul acestei propuneri în raport cu simbolurile de tip Ingold. Regulile pentru folosirea acestora vor fi prezentate în alt loc (v. *Mecanisme de reacție*). Fie numai menționat faptul că simbolurile de bază sînt A (asociere, formare de legături) și D (disociere, rupere de legături). Scrierea lor alăturat indică un proces concertat, semnul plus dintre ele un proces în trepte. Dacă disocierea (sau asocierea) implică un nucleofil (N, n) sau un electrofil (E, e) aceasta se indică printr-un indice cu literă mare, dacă procesul are loc în sfera nucleelor implicate în reacția suferită de substrat, sau cu literă mică, pentru un nucleu din afara acestora (de exemplu, reactantul, catalizatorul etc.). În același mod se folosesc indicii II, respectiv h, pentru reacții implicînd un proton. Simbolul pentru eliminare este Em iar pentru e. bazică obișnuită Em—AL—B (Al — alchil, B — cataliză prin baze).

APLICAȚIILE REACȚIILOR DE E.

Reacțiile de e. sînt folosite în laborator și în industrie pentru obținerea alchenelor și a alchinelor (v. *Alchene; Alchine*). Se folosesc pentru generarea de carbene (v. *Carbene*), în scopul obținerii derivaților ciclopropanici. E. de tip γ, δ etc. sînt frecvent folosite în sinteze de cicloalcani.

ELIPSOMETRIE, metodă de investigare, constînd în analizarea modificărilor survenite în starea de polarizare (eliptică) a unui fascicul de lumină reflectat de o suprafață. Termenul de e. s-a introdus pentru a distinge această tehnică de cercetare, de altele, mai simple, de spectroscopie prin reflexie, unde starea de polarizare este ignorată. Analizarea luminii polarizate este practicată în polarimetrie, metodă familiară chimiștilor; aici fasciculul de lumină, liniar polarizat, traversează soluția optic activă, după care, în calea lui se intercalează un analizor, cu ajutorul căruia se găsește poziția de extincție. Dacă soluția de analizat este colorată și manifestă dicroism circular, alături de activitatea optică nu se găsesc valori de extincție clare, deoarece lumina emergentă e mai degrabă eliptic și nu liniar polarizată. În calea fasciculului este necesar un element optic suplimentar, cu rol de întîrziere (retardare), alături de analizor, pentru a obține toți parametrii de polarizare. Modificările suferite de fasciculul de lumină prin traversarea soluției sînt cu totul similare cu cele suferite la reflexia luminii liniar polarizate de către o suprafață. De aceea, metoda de analiză se mai poate numi și spectrometrie de polarizare, nume folosit pînă în 1944, cînd Rothen a propus termenul de e. Se știe că lumina este un fenomen ondulatoriu, constînd din unde electrice și magnetice orientate perpendicular unele față de celelalte. Deoarece, în mod convențional, vibrațiile magnetice se neglijează, polarizarea se discută numai în termeni ai vibrației electrice. Prin descompunerea vectorului electric după două direcții, x și y, perpendiculare și folosind o origine comună, variația în timp a vectorilor electrici E_x și E_y devine:

$$E_x = |E_x| \cos(\omega t + \delta_x), \qquad (1)$$

și

$$E_y = |E_y| \cos(\omega t + \delta_y), \qquad (2)$$

unde E_x și E_y sînt valorile instantanee, $|E_x|$ și $|E_y|$ — amplitudinile, ω — frecvența, t — timpul, δ_x și δ_y — fazele. Vectorul sumă E care descrie variația în timp a vectorului electric este:

$$E = |E_x| \cos(\omega t + \delta_x) + |E_y| \cos(\omega t + \delta_y), \qquad (3)$$

ceea ce corespunde ecuației unei elipse (formă parametrică); dacă se reprezintă vîrful vectorului electric pe un plan imaginar în spațiu, se obține elipsa de polarizare (fig. 1). Starea

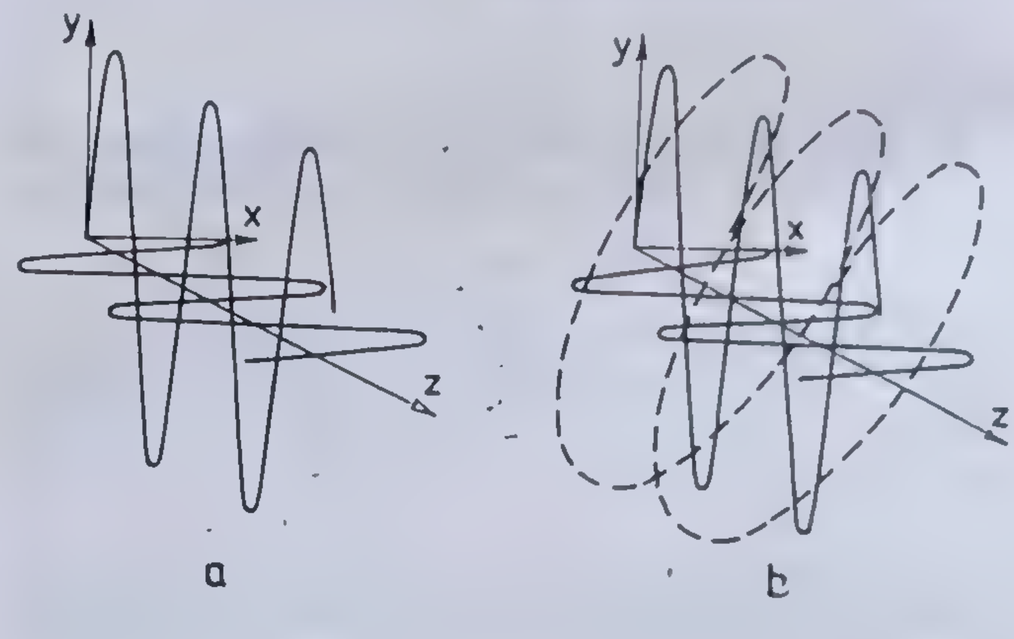


Fig. 1. Vedere în perspectivă a componentelor x și y ale undelor polarizate eliptic. Diferența de fază este de 45°, iar raportul dintre amplitudini $E_y/E_x = 1{,}5$ (*a*); calea descrisă de vîrful vectorului electric ce rezultă din aceste componente este reprezentată cu o linie întreruptă (*b*).

de polarizare a luminii (sau elipticitatea) depinde de raportul $|E_y|/|E_x|$ și de diferența dintre faze $\delta_x - \delta_y$. Cei doi parametri, ψ și Δ, definiți prin relațiile:

$$\operatorname{tg}\psi = |E_y|/|E_x| \qquad (4)$$

și

$$\Delta = \delta_x - \delta_y \qquad (5)$$

se potrivesc cu instrumentul (elipsometru). Între proprietățile suprafeței cercetate, pe care are loc reflexia luminii, exprimate prin coeficientul de reflectivitate ρ și parametrii ψ și Δ este următoarea relație:

$$\rho = \operatorname{tg}\psi \exp(i\Delta) \qquad (6)$$

Intensitatea luminoasă din analizor este dată de legea lui Malus:

$$I = I_{max} \cos^2(\theta - \theta_{max}), \qquad (7)$$

unde I_{max} corespunde intensității maxime, care se măsoară după unghiul θ_{max} (θ reprezintă unghiul după care se face măsurarea cu analizorul). Pentru anularea intensității luminoase minime, în calea razei de lumină se intercalează o placă subțire dintr-un material birefrigerent (mică, v. fig. 2). Astăzi se comercializează elipsometre foarte sensibile, destinate analizării unor suprafețe lichide (filme) sau solide. De mare utilitate s-a dovedit elipsometrele pentru studii de coroziune și de formare a unor straturi oxidice, pasivante, pe suprafețele metalelor (v. *Pasivare*).

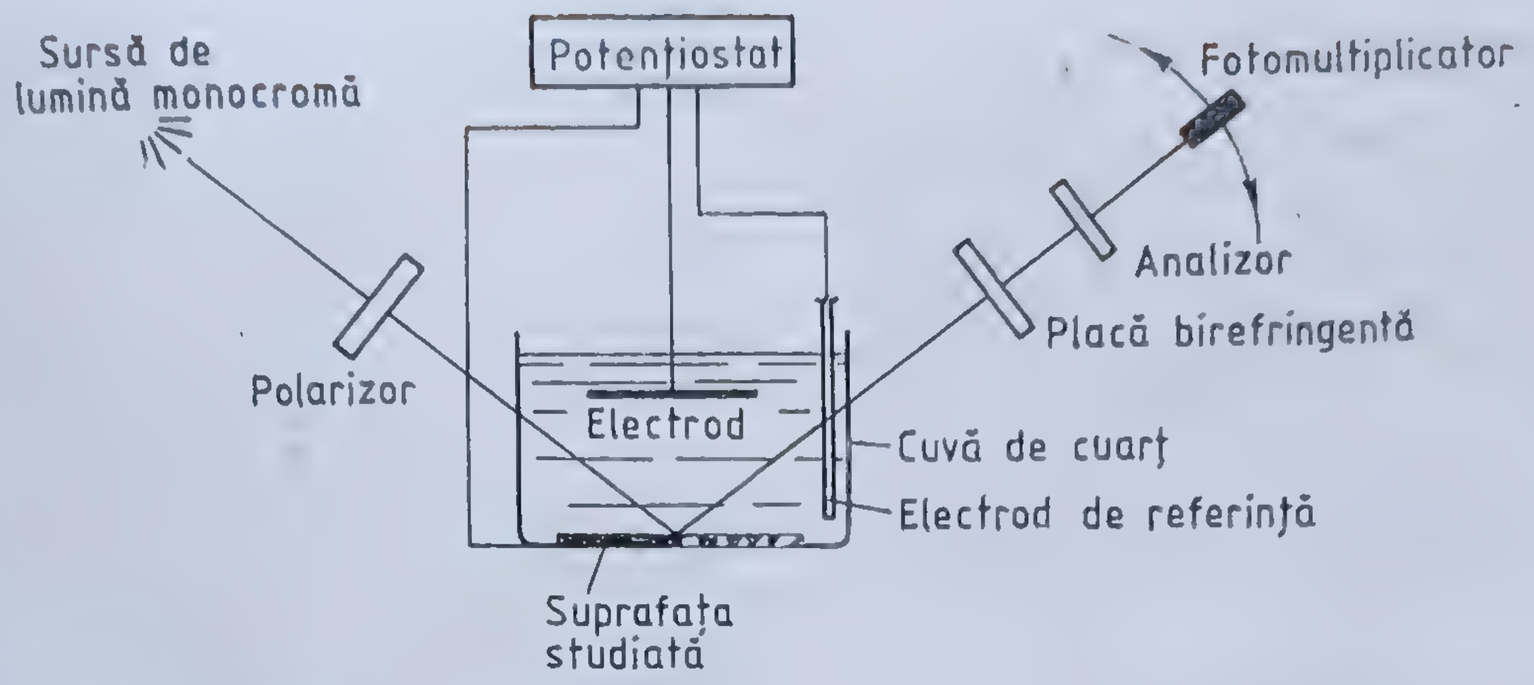


Fig. 2. Schemă de principiu pentru determinarea unor proprietăți ale unui film de pe o suprafață metalică în contact cu o soluție, pe cale elipsometrică.

ELOXARE v. OXIDARE ANODICĂ A METALELOR

ELUȚIE, termen utilizat în cromatografie pentru a indica procedeul de separare cromatografică în care faza mobilă (eluent) este trecută prin coloana cromatografică după aplicarea probei.
V. *Cromatografie, Cromatograf.*

EMAIL, masă sticloasă, transparentă sau opacă, incoloră sau colorată, care se aplică sub formă de peliculă pe suprafețe metalice sau pe ceramică. **E.** poate fi considerat un lichid subrăcit cu viscozitate foarte mare. La încălzire se înmoaie treptat și nu prezintă un punct de topire bine definit. **E.** conferă produselor ceramice un aspect exterior mai frumos, o mai mare stabilitate și o impermeabilitate față de lichide și gaze, iar metalelor, pe lîngă aspectul decorativ, le mărește rezistența metalică, le asigură izolarea electrică și le protejează împotriva coroziunii. Se obțin prin topirea la temperaturi înalte a unor amestecuri formate din materiale refractare (cuarț, feldspat etc.), fondanți (borax, carbonat de sodiu, azotat de potasiu etc.) și substanțe opacizante (oxid de stibiu). Masa obținută după răcire se macină, se amestecă cu apă, caolin și oxizi metalici, în calitate de pigmenți, se pulverizează pe suprafața de emailat și se arde din nou la circa 800°C în cuptoare. După natura materialelor componente și după felul compoziției, **e.** se împart în greu fuzibile și ușor fuzibile. **E.** greu fuzibile sînt bogate în silice și sărace în oxizi alcalini și alcalino-pămîntoși. Principalele materii prime utilizate pentru pregătirea lor sînt: cuarțul, feldspatul, pegmatitul, creta sau marmora, caolinul, diferitele alumine și deșeuri de porțelan fin măcinat. **E.** ușor fuzibile sînt bogate în oxizi alcalino-pămîntoși, dar sărace în silice. În prepararea lor se utilizează și compuși de plumb cum sînt: oxidul de plumb, miniul, sulfura de plumb și albul de plumb. Oxizii alcalini se introduc sub formă de carbonat de sodiu sau de potasiu, sau sub formă de salpetru, ori borax. Oxidul de calciu se introduce sub formă de marmoră sau cretă și el asigură **e.** tărie și luciu. Pentru colorare **e.** se utilizează oxizi sau săruri metalice. Astfel, culoarea albă se realizează cu dioxid de zirconiu, dioxid de titan, oxid de zinc, oxid de aluminiu, oxid de stibiu, cenușă de oase, fluorură de calciu sau criolită. Oxidul de cobalt 2—3% dă o coloratie albastră, a cărei intensitate se mărește în prezență de oxid de potasiu. Adăugînd oxid de zinc și oxid de aluminiu se obține o coloratie verde-albăstruie. Oxidul de crom 4% dă o coloratie verde, iar dioxidul de staniu o coloratie roz-roșie. Oxidul de fier pînă la 6% dă un ton galben, roșu sau brun, oxidul de mangan pînă la 10% dă culoarea brun-galbenă și violet-murdar, oxidul de cupru pînă la 7% dă diferite tonuri de verde, oxidul de uraniu (5—15%) galben și cenușiu. Dioxidul de titan sub formă de rutil (5—10%) dă o coloratie galbenă, oxidul de nichel (pînă la 3%) brună și cenușie, oxidul de stibiu (1,5—4%) galben-portocalie iar o soluție de aur 2% (purpura) o culoare roșie sau roz. Coloratia **e.** poate fi modificată prin: adăugarea de substanțe, temperatura din cuptor, gradul de măcinare sau atmosfera oxidantă sau reducătoare din interiorul cuptorului. Un **e.** de calitate trebuie să fie bine aplicat pe produs, să-l acopere uniform și să aibă același coeficient de dilatare ca și suportul. După răcire el nu trebuie să crape sau să cadă de pe suport. Temperatura de ardere are o influență mare asupra solidității **e.** În general, la o ardere slabă, **e.** crapă. **E.** se folosesc pentru acoperirea obiectelor de uz casnic, pentru izolare electrică, iar din cauza rezistenței la agenții chimici, pentru protejarea aparaturii din instalațiile industriale împotriva coroziunii, în ceramică, și pentru ornamentarea obiectelor metalice. În acest scop s-au dezvoltat tehnici de **e.** speciale cum ar fi: **e.** încrustate, pentru delimitarea spațiilor ornamentale, **e.** mixte, translucide și pictate.
Sin. *Smalțuri, Glazuri*

EMETIC, $K[C_4H_2O_6Sb(H_2O)] \cdot 0{,}5\,H_2O$, tartrat de stibiu și potasiu, masa mol. 333,94, pulbere albă, inodoră sau cristale rombice incolore, eflorescente, dulci, *d* 2,60, solubile în apă (7,9% la 21°C și 35,7% la 100°C), se descompune prin încălzire. Acizii și bazele îl descompun ușor. Cu apa are tendință de hidroliză mai mică decît celelalte săruri de stibiu, datorită formării unui complex intern cu acidul tartric (fig. 1). Are acțiune vomitivă, fapt pentru care acest nume ge-

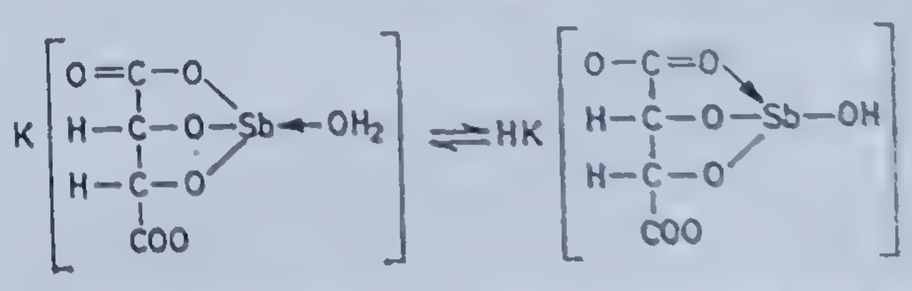


Fig. 1. Forme tautomere ale structurii tartratului acid de potasiu.

neric se folosește în general pentru medicamentele care provoacă vărsături. Se sintetizează încălzind cîteva ore Sb_2O_3 cu tartrat acid de potasiu, cînd se separă cristale incolore de **e.**:

$$Sb_2O_3 + 2\,KHC_4O_6H_4 \rightarrow 2\,K[C_4H_2O_6Sb(H_2O)] \cdot H_2O$$

Sin. *Tartrat de stibiu și potasiu.*

EMULGATOR, substanță cu acțiune superficial activă care se adaugă unei emulsii în scopul de a-i crește stabilitatea. Se mai numește și *agent de emulsionare*. De structura chimică, concentrația și solubilitatea acestuia în cele două faze depinde stabilitatea și tipul de emulsie care se formează. Pentru caracterizarea unui e. este importantă comportarea lui față de cele două lichide. Substanțele solubile în apă și greu solubile sau insolubile în substanțe nepolare, cum este de exemplu oleatul de sodiu, sînt buni e. pentru emulsiile de tip U/A. Substanțele ușor solubile în faza nepolară și greu solubile sau insolubile în apă, de exemplu săpunurile metalice, sînt e. pentru emulsiile de tip A/U. Conform cu legea generală propusă de W. D. Bancroft (1913), faza continuă va fi aceea în care e. este mai solubil. Deosebirea dintre cele două tipuri de e. este că suprafața peliculei de e. adsorbiți este udată în mod diferit de apă și ulei (fig. 1). Tendința unei suprafețe de a se

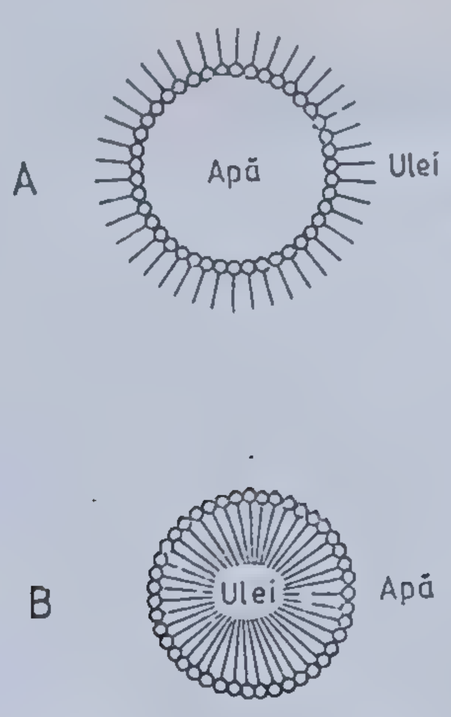


Fig. 1. Schema determinării tipului de emulsie în funcție de orientarea diferită a emulgatorilor la interfața apă-ulei, ca rezultat al solubilității lor preferențiale.

micșora este cu atît mai mare cu cît tensiunea superficială este mai mare. Eficiența practică a substanțelor tensioactive folosite ca e. începe cînd concentrația lor depășește concentrația critică micelară (CCM) și toate teoriile care au încercat să explice formarea și proprietățile emulsiilor au la bază fenomenul de micelizare (v. *Micelizare*). Cercetările lui S. Friberg și colab., privind echilibrele de fază și influența lor asupra proprietăților emulsiilor au arătat că emulsiile cele mai stabile se obțin în apropierea CCM, cînd nu se ia în considerare prezența unei faze lichid cristaline. Cînd concentrația e. crește este de așteptat o creștere a stabilității datorită saturării interfazei. Cu creșterea ulterioară a cantității de e. se observă însă o scădere a stabilității, fapt datorat probabil vitezei de coliziune dintre picături și micele, precum și a vitezelor cu care moleculele de e. trec din micele în apă sau în picăturile de emulsie. În general, s-a constatat existența unei legături invers proporțională între valoarea CCM și stabilitatea emulsiei, și anume: substanțele care au CCM scăzute tind să formeze emulsii mai stabile (pentru majoritatea e. CCM este mai mică decît 1% din concentrația întregului sistem). Cunoașterea valorii CCM are prin urmare o semnificație deosebită din punct de vedere practic la alegerea e. optim pentru o emulsie dată.

Criterii de alegerea e. Eficiența unui e. este dependentă de caracterul amfipatic al moleculei amfifile, respectiv de contrastul dintre gruparea hidrofilă și lipofilă. Reprezentarea numerică a tendințelor hidrofile și lipofile ale unui agent tensioactiv este cunoscut ca *„valoarea HLB"*. Griffin (1949) a introdus noțiunea de HLB (*Hydrophile-Lipophile Balance*) și scara ei valorică, pe baza studiilor de solubilitate. Substanțele puternic lipofile sînt caracterizate printr-o valoare mică HLB, iar cele cu caracter pronunțat hidrofil cu o valoare mare. Domeniul scalei, ales arbitrar de către Griffin, se întinde de la 1 la 20, punctul de trecere de la caracterul lipofil la cel hidrofil fiind marcat de cifra 10. E. de referință aleși au fost acidul oleic, component cu caracter lipofil căruia i s-a acordat valoarea HLB = 1, și oleatul de potasiu, component hidrofil, cu valoarea HLB = 20. Prin urmare, substanțele cu valoare HLB sub 10 sînt mai ușor solubile în faza uleioasă și acelea cu valori peste 10 se disting printr-o solubilitate crescută în apă. Cu toate acestea, substanțele tensioactive cu valori HLB identice se pot deosebi din punct de vedere al comportării solubilității, valoarea HLB nefiind o funcție direct proporțională de solubilitate. Această valoare se poate determina fie din structura moleculară, fie din proprietățile fizico-chimice ale substanței. J. T. Davies (1957) a stabilit interdependența cantitativă a HLB de structura și compoziția chimică a compusului, atribuind valori HLB empirice diferitelor grupe funcționale din molecula amfifilă; el a dat valori pozitive pentru grupele hidrofile și valori negative pentru cele lipofile (tabelul 1). Pe baza componentelor structurale ale moleculei și ale

Tabelul 1

Numerele de grup pentru grupele hidrofile și lipofile

Grupe hidrofile		Grupe lipofile	
$-SO_4^-$ Na^+	38,7	$-CH-$	−0,475
$-COO^-$ K^+	21,1	$-CH_2-$	−0,475
$-COO^-$ Na^+	19,1	$-CH_3$	−0,475
$-SO_3^-$ Na^+	11,0		
$-COOC_6H_{15}O_3N$	13,0		
−N (amină)	9,4	Grupe funcționale derivate:	
Ester (ciclul sorbitan)	6,8	$-(CH_2-CH_2-O)-$	0,33
		$-(CH_2-CH_2-CH_2-O)-$	−0,15
Ester (liber)	2,4		
−COOH	2,1		
−OH (liber)	1,9		
−O−	1,3		
−OH (ciclul sorbitan)	0,5		

numerelor de grup, Davies a stabilit o ecuație de calcul pentru HLB (v. *HLB*), care exprimă cantitativ tendința relativă a moleculelor amfifile de a se transfera în cursul procesului de micelizare din mediul apos în cel hidrocarbonat și invers:
HLB = Σ (numere de grup hidrofile) − Σ(numere de grup lipofile) + 7
Valoarea HLB poate fi determinată experimental printr-o serie de metode: cifra de apă, coeficienții de etalare, constanta dielectrică, indicele de polaritate. S-au stabilit de asemenea corelații între HLB și CCM. Domeniile de aplicare a compușilor tensioactivi pot fi stabilite pe baza valorii HLB. Astfel, cînd HLB este situat între 3—6, compusul este un bun emulgator pentru o emulsie A/U, iar cînd valoarea este de 8—18 se obține o emulsie U/A, în funcție și de natura fazei uleioase. Fazele emulsiei pot fi inversate prin modificarea naturii e. sau a concentrației acestuia. În cazul utilizării de e. din clasa compușilor tensioactivi neionici se poate face apel la un alt criteriu de selecție, și anume *temperatura de inversie a fazelor* (PIT) (*Phase Inversion Temperature*), cunoscut fiind faptul că balanța hidrofil-lipofilă a acestora se modifică cu temperatura (Shinoda și colab.). O emulsie stabilizată cu un compus tensioactiv neionic poate trece, cu creșterea temperaturii, din

tipul U/A în A/U. Temperatura la care proprietăţile hidrofile şi lipofile ale e. sînt echilibrate este temperatura de inversie a fazelor şi este o măsură a HLB. La această temperatură, denumită şi *temperatura HLB*, hidrofilia egalizează lipofilia, astfel că ambele tipuri de emulsie sînt probabile, instabilitatea fiind maximă. Alegerea după sistemul PIT a celui mai convenabil e. pentru un sistem dat este similară cu alegerea după valoarea HLB, selecţia avînd la bază tot balanţa hidrofil-lipofilă a moleculei. Prezintă însă avantajul de a fi mai exact deoarece reflectă toţi factorii experimentali: natura grupelor hidrofile şi lipofile ale e., concentraţia sa, raportul volumelor fazelor, temperatura, prezenţa amestecurilor de e. sau de uleiuri. Este de asemenea în strînsă legătură cu alte proprietăţi, cum sînt: temperatura optimă de solubilizare a uleiului în soluţiile apoase ale compuşilor tensioactivi neionici, punctul de ceaţă sau tulburare. În practica emulsionării, pentru realizarea de emulsii stabile se folosesc în mod curent *amestecuri de* e. Mult timp s-a crezut că e. care stabilizează emulsiile de tip A/U şi U/A sînt antagonişti, dar cercetările au indicat că peliculele formate dintr-un amestec de e., prin adsorbţia simultană a componenţilor solubili în apă şi a celor solubili în ulei pot produce o emulsionare mai uşoară şi o stabilitate mai mare a emulsiei decît în cazul cînd aceşti e. s-ar folosi separat. Astfel, monostearina formează emulsii de tip A/U, iar dacă se adaugă stearat de sodiu în faza apoasă se formează emulsii de tip U/A. Prin amestecarea celor doi e. se formează emulsii mai stabile decît cu fiecare e. în parte. Principiul amestecării e. de tip A/U şi U/A, în proporţii potrivite, a fost adoptat pe scară mare în industria farmaceutică şi cosmetică. Cercetările efectuate de Schulman şi Cockbain (1940) asupra emulsiilor de tip U/A, folosind ulei mineral (Nujol) ca fază dispersă şi un număr mare de agenţi de emulsionare (cetilsulfat de sodiu, colesterol, alcooli: oleic, cetilic, elaidinic şi sărurile lor de sodiu sau bromura de cetiltrimetilamoniu), au arătat că se obţine o stabilitate maximă atunci cînd pelicula este complet acoperită cu molecule încărcate electric. Substanţele care formează complecşi stabili la interfaţă aer-apă stabilizează foarte bine emulsiile. Astfel, cetilsulfatul de sodiu în apă, cu colesterol sau alcool elaidinic formează atît pelicule complexe la interfaţa aer-apă, cît şi emulsii stabile, iar substanţe ca eterul colesterolului şi alcoolul oleic, care nu formează pelicule complexe la interfaţa aer-apă, produc emulsii instabile. În fig. 2 se arată cum aranjarea moleculelor conduce la obţinerea unei emulsii stabile; proporţia dintre e. solubili în apă şi cei solubili în ulei trebuie astfel aleasă, încît să se formeze o peliculă interfacială compactă, cu un număr egal de molecule din fiecare e. Stabilitatea este optimă cînd diametrul particulelor fazei interne este sub 3 μ. În procesul de stabilizare un rol important îl au formarea de sisteme ordonate între cei trei componenţi: apă-ulei-emulgator, respectiv formarea fazelor lichid cristaline (Friberg şi colab.). Prezenţa acestora produce modificări bruşte de stabilitate a emulsiilor. Dacă se ia în considerare diagrama de fază a unui astfel de sistem ternar (fig. 3), soluţiile izotrope

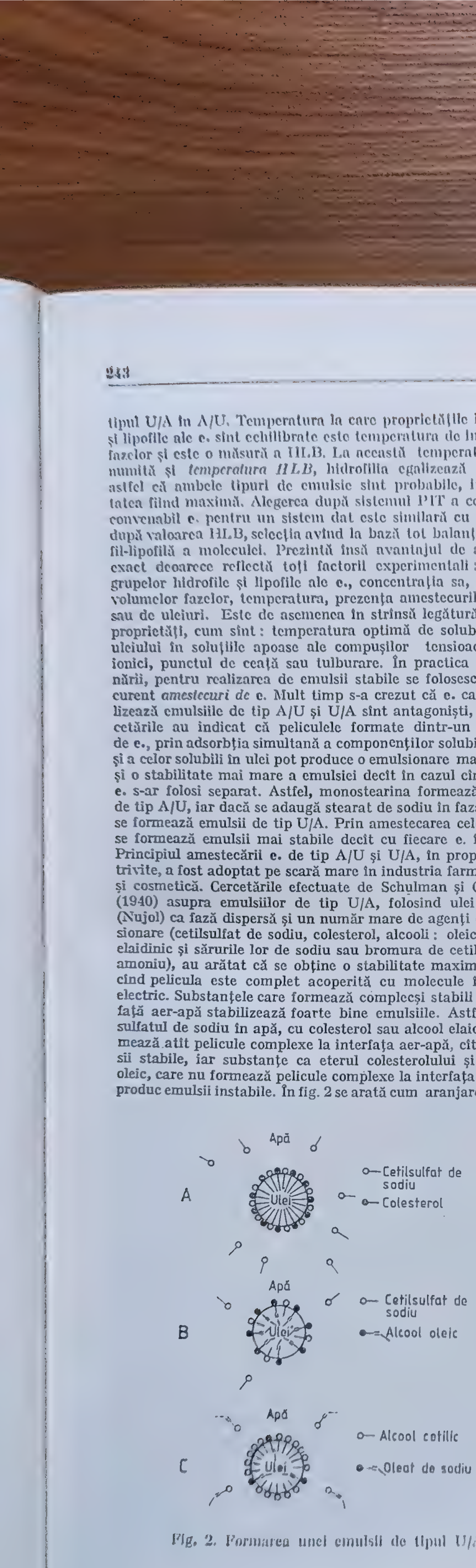


Fig. 2. Formarea unei emulsii de tipul U/A

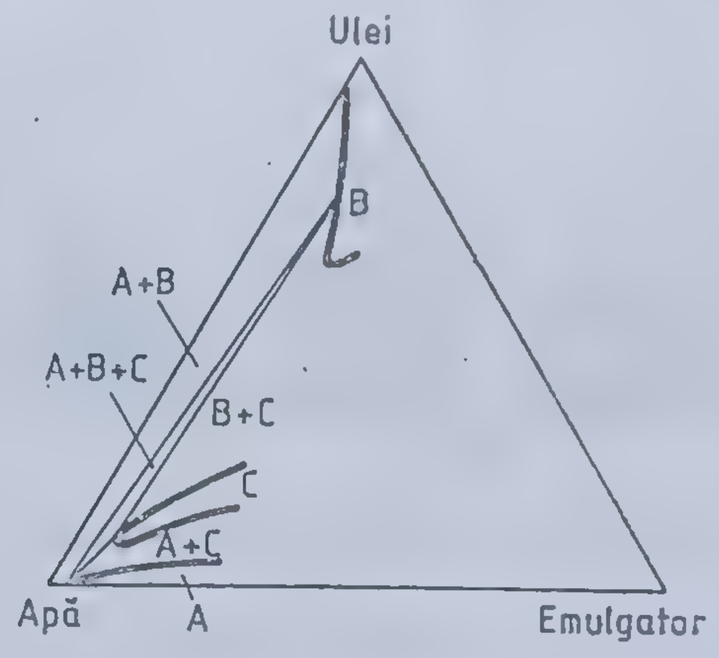


Fig. 3. Diagrama de fază a unui sistem ternar apă-ulei-emulgator, după Friberg:

A — soluţia apoasă a emulgatorului; *B* — soluţia uleioasă a emulgatorului; *C* — faza mezomorfă prezentă în sistem.

A şi B sînt în echilibru între ele şi cu faza mezomorfă C. Suprafeţele A + B corespund emulsiilor de tip A/U, a căror stabilitate creşte cu creşterea concentraţiei de e. Cînd compoziţia sistemului trece de la suprafaţa celor două faze A + B la suprafaţa celor trei faze A+B+C, stabilitatea emulsiei creşte brusc şi viscozitatea de asemenea. Aceste modificări în proprietăţile emulsiei se datoresc mezofazei C, distribuită în soluţia B, care este faza continuă a emulsiei. Cînd concentraţia e. creşte în continuare, sînt posibile trei alternative: — cînd compoziţia corespunde unui punct la suprafaţa B+C este posibil ca emulsia să nu apară dar viscozitatea creşte puternic; — cînd compoziţia totală corespunde la un punct în suprafaţa fazei mezoforme C, se va forma un gel subţire; — dacă conţinutul în apă a emulsiei este mare, compoziţia totală va corespunde la un punct în suprafaţa A+C. În acest caz emulsia va consta din picături de mezofază C, distribuite în soluţia A şi dacă concentraţia e. creşte în continuare emulsia se inversează, trece din A/U în U/A. Pentru a se obţine faze lichid cristaline (de tip *neat soap)* se poate varia sau raportul ulei/e. sau concentraţia e. Efectul de stabilizare a fazei mezomorfe este independent de modul în care această fază se formează în sistem.

E. solizi. Emulsiile pot fi stabilizate şi cu substanţe solide fin divizate, cum sînt: argila coloidală, negrul de fum, bentonitele, hidroxizii unui număr mare de metale etc., avînd mărimea particulelor de 10^{-4} — 10^{-3}cm. În acest caz rolul hotărîtor îl au condiţiile de udare a e. solid de către ambele faze. E. sub formă de pulbere cu caracter hidrofil, de exemplu Al_2O_3, $MgCO_3$, care sînt uşor udaţi de apă vor favoriza emulsia de tip U/A; e. hidrofobi, ca negrul de fum, praful de cărbune, dispersiile de parafină, dau emulsii de tip A/U. Acţiunea e. solizi este funcţie de condiţiile de udare, care sînt determinate de valorile tensiunilor interfaciale la limitele solid-apă (γ_{SA}), solid-ulei (γ_{SU}) şi ulei-apă (γ_{UA}). Sînt posibile trei situaţii: cînd $\gamma_{SU} > \gamma_{UA} + \gamma_{SA}$ — solidul rămîne suspendat în faza apoasă; cînd $\gamma_{SA} > \gamma_{UA} + \gamma_{SU}$ — solidul rămîne suspendat în faza uleioasă; cînd $\gamma_{AU} > \gamma_{SA} + \gamma_{SU}$ — solidul se concentrează

la interfață, situație favorabilă formării unei emulsii. Aplicînd ecuația lui Young, pentru cazul în care solidul se adună la nivelul interfeței lichid-lichid, rezultă că: $\gamma_{SU} - \gamma_{SA} = \gamma_{AU}\cos\theta$. Dacă $\gamma_{SA} < \gamma_{SU}$, $\cos\theta$ este pozitiv, deci $\theta < 90°$; în acest caz particulele solide sînt umectate preferențial de apă. Dacă $\gamma_{SU} < \gamma_{SA}$, $\cos\theta$ este negativ iar $\theta > 90°$; particulele vor fi suspendate în faza uleioasă. Cînd particulele solide sînt umectate în mod egal de ambele lichide, ele se vor fixa între cele două faze. Aceste trei posibilități sînt ilustrate în fig. 4.

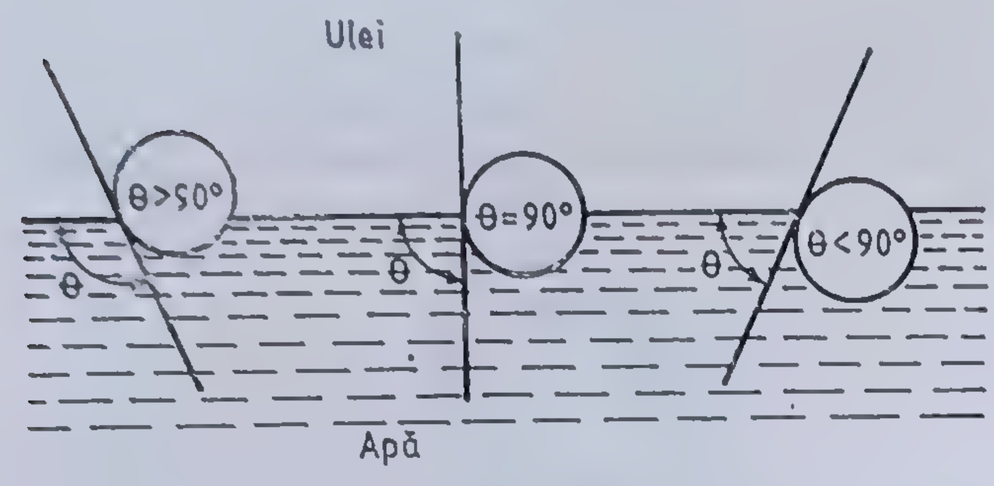


Fig. 4. Distribuția substanțelor solide la interfața ulei-apă.

Deci numai în cazul unei umectări selective intermediare, respectiv cînd între substanța solidă și suprafața particulei se formează un unghi de umectare de aproximativ 90°, acesta aderă la suprafața particulelor. Stabilizarea emulsiilor cu pulberi fin divizate este redată schematic în fig. 5. Se observă

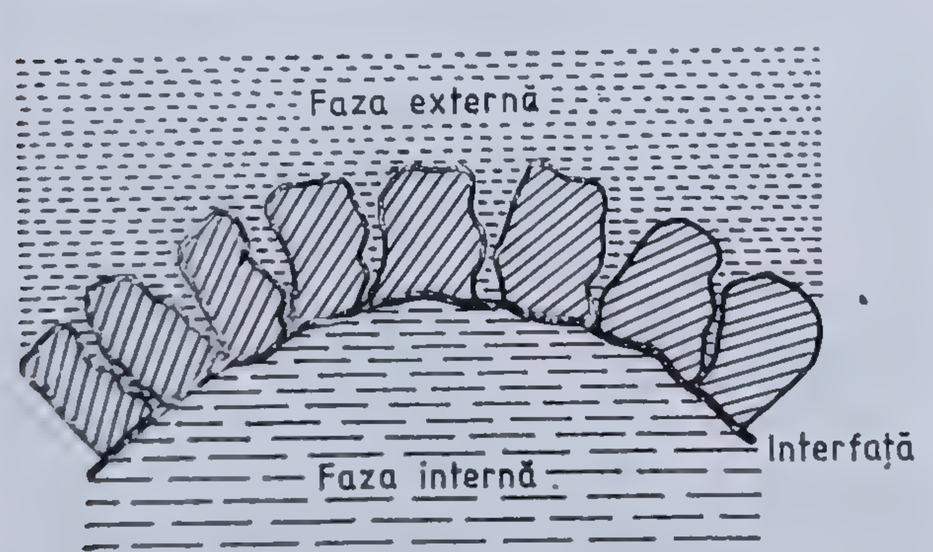


Fig. 5. Stabilizarea unei emulsii cu particule solide fin divizate.

că particulele solide se găsesc în cea mai mare parte în faza externă și sînt numai puțin umectate de faza internă, ceea ce conduce la o suprafață interfacială minimă.

Concentrarea solidelor la interfață înseamnă de fapt formarea unui „film" interfacial de rezistență considerabilă care va stabiliza emulsia.

Clasificarea e.

S-au încercat mai multe clasificări, dar acestea sînt arbitrare, depinzînd nu atît de structura chimică a compusului, cît mai ales de condițiile de folosire. P. Becher distinge, într-o clasificare simplă, trei categorii: compuși tensioactivi, compuși naturali și solide fin divizate.

Compușii tensioactivi, deși sînt eficienți din punctul de vedere al reducerii tensiunii interfaciale, nu toți pot fi e. convenabili; trebuie ținut seama de prețul de cost, de eficiența de emulsionare. S-au folosit reprezentanți din toate clasele de compuși tensioactivi: anionici, cationici, neionici, amfoteri. Dintre compușii anionici, săpunurile sînt cei mai vechi și bine cunoscuți e. Săpunurile de sodiu prezintă dezavantajul că formează precipitate insolubile în apele dure, ceea ce le face eficiente numai în emulsiile în care poate fi tolerat un *p*H ridicat. Pentru sistemele în care trebuie menținut un *p*H mai mic, se preferă aminosăpunurile $R-COONHR'$ care sînt săpunuri ale acizilor grași rezinici sau naftenici cu amino-alcooli, în deosebi cu etanol-aminele. Ca surse de acizi grași, în afara uleiurilor și grăsimilor naturale, trebuie amintit uleiul de tall care este un amestec de acizi grași rezinici obținuți la fabricarea celulozei prin procedeul sulfat și acizii naftenici din petrol. Alcoolii grași sulfatați și mai ales cei modificați prin condensare cu oxidul de etenă $R(OC_2H_4)_nOSO_3Na$, cu $n = 1 - 5$, au condus la obținerea unei game largi de e. De asemenea, derivații sulfonați obținuți prin esterificarea alcoolilor grași cu acidul sulfoacetic prezintă proprietăți emulsionante deosebite; cunoscuți sînt produșii de tip Lathanol ($ROOC-CH_2-SO_3H$), Aerosol OT (2-etilhexilsulfosuccinat) sau produșii sulfonați cu legătură intermediară amidică cum sînt produșii Igepon ($R-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_2CH_2SO_3Na$) sau Aerosil 18 ($C_{18}H_{37}NH-COCH_2-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-COONa$). Alchilarilsulfonații și în special alchilbenzensulfonații cu $C_{15}-C_{30}$ se folosesc ca e. în diverse industrii, avînd un preț de cost scăzut și putînd concura din acest punct de vedere agenții neionici. Compușii tensioactivi cationici sînt în general e. slabi. Și-au găsit aplicarea în sisteme cu $pH > 7$, în deosebi în emulsiile cosmetice, datorită faptului că rămîn în contact cu pielea timp îndelungat. Compușii tensioactivi neionici nu ionizează în soluție, sînt compatibili cu cei anionici și cationici și eficiența lor este independentă de duritatea apei sau *p*H-ul emulsiei. Ei constituie clasa e. cu cel mai larg domeniu de aplicabilitate și în continuă dezvoltare. Se remarcă produșii din seria Span și Tween care au servit la numeroase cercetări privind factorii de stabilitate a emulsiilor. Substanțele tensioactive amfotere nu prezintă interes pentru procesul de emulsionare. Se pot aminti derivații imidazolinici, cunoscuți în comerț sub numele de Miranol.

Compușii naturali, de origină vegetală sau animală, au în general o capacitate mică de emulsionare dar, în amestec cu substanțe tensioactive, dau rezultate foarte bune, fiind din această cauză denumiți și e. auxiliari. Acționează de obicei asupra viscozității emulsiei, mărind-o, împiedicînd în felul acesta ecremarea. Prezintă dezavantajul că sînt influențați de schimbările de temperatură și de variația *p*H-ului. Printre e. de origină naturală se numără: gumele (agar-agarul, guma arabică, guma acacia), care sînt polizaharide complexe, alginații, pectinele, cerurile, proteinele, saponinele, produșii naturali modificați cum sînt derivații de celuloză (metilceluloza, carboximetilceluloza) sau compușii de origină animală cum sînt: fosfolipidele și sterolii (lecitina, colesterolul, lanolina), gelatina, cazeina etc. Aceștia și-au găsit o largă aplicabilitate în emulsiile farmaceutice.

Solidele fin divizate se orientează la interfață și stabilizează emulsia. Cele mai importante sînt: bentonitele, cărbunele animal, grafitul, praful de zinc. E. cu caracter hidrofil, cum sînt: argila, bentonita, sulfații bazici de Fe, Cu, Ni, Zn și Al, favorizează formarea emulsiilor de tip U/A iar cei hidrofobi ca: negrul de fum, praful de cărbune dau emulsii de tip A/U. Hidroxizii metalelor polivalente sînt, în general, mai buni e. decît a celor bivalente. În majoritatea cazurilor, e. se folosesc în amestecuri. Este necesar ca unul să fie hidrofil și altul hidrofob. Un bun exemplu îl constituie e. realizat de

ICECHIM — Secția Detergenți pentru concentratele emulsionabile de pesticide care este un amestec de alchilarilsulfonat, alchilnonilfenolpolietoxilat și alcooli grași etoxilați.

Bibl.: Griffin, W. C., *J. Encycl. Chem. Technol.*, 5, 692 (1950); *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311 (1949); 5, 249 (1954); Davies, J. T., *Proc. 2-nd Intern. Congr. Surface Active*, London, I, 426 (1957); W. C. Griffin, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 3, 2-nd Ed., John Wiley Interscience, New-York, 1965; Anastasiu, S., Jelescu, E., *Detergenți și alți agenți de suprafață*, Ed. Tehnică, București, 1968; Robinson, J. R., *J. Amer. Perfumer Cosm.*, 83, 27 (1968); Friberg, S. și colab., *J. Colloid Interf. Sci.*, 29, 155 (1969), *32*, 291 (1971); *J. Amer. Oil Chemists'Soc.*, 47, 149 (1970), *48*, 578 (1971); *Proc. VI-nd Intern. Congr. Surface Active Subst.*, Zürich, II, 483 (1973); Shinoda, K. și colab., *J. Colloid Sci.*, *25*, 396, 429 (1967); *26*, 70 (1968); *30*, 258 (1969); *32*, 642, 647 (1970); *35*, 624 (1971).

EMULSIE, sistem dispers format din două lichide nemiscibile din care unul este dispersat sub formă de picături în cel de al doilea. Dimensiunea picăturilor fazei dispersate, denumită și fază internă, este cuprinsă între 0,1—10 μ, astfel încît sînt ușor vizibile la microscop. Un astfel de sistem posedă o stabilitate minimă care poate fi mărită prin adăugarea unui agent de stabilizare denumit emulgator. Realizarea unei e. se face prin dispersarea unui lichid în altul, lucrul mecanic cheltuit conducînd la creșterea energiei interfaciale a sistemului. Valoarea acestei energii este egală cu produsul a doi factori: tensiunea superficială γ și suprafața de separare a fazelor S:

$$W = \gamma \cdot S$$

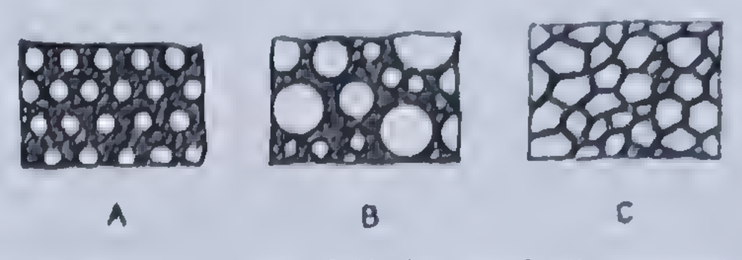
și este cu atît mai mare cu cît gradul de dispersie este mai mare. Instabilitatea e. crește pe măsura creșterii energiei înmagazinate, tinzînd să micșoreze suprafața sistemului prin unirea picăturilor care vin în contact datorită mișcării browniene. Prin urmare, factorii care micșorează probabilitatea de ciocnire dintre picăturile fazei dispersate, precum și valoarea energiei superficiale a sistemului, vor mări stabilitatea e. Micșorarea probabilității de ciocnire se poate realiza prin scăderea energiei cinetice, respectiv prin creșterea vîscozității și scăderea temperaturii, cît și prin accentuarea respingerilor electrostatice a picăturilor datorită adsorbției de substanțe polare sau ionice.

Clasificarea e.

Se poate face fie după polaritatea fazei dispersate și a mediului de dispersie, fie după concentrația fazei dispersate în sistemul dat. Astfel, în acord cu prima clasificare, există e. ale unui lichid nepolar sau slab polar într-un lichid polar, de tip ulei-în-apă sau e. *directe* și e. ale unui lichid polar într-unul nepolar, de tip apă-în-ulei sau e. *indirecte*. E. directe se notează cu U/A, litera U desemnînd faza uleioasă sau un alt lichid nepolar, iar litera A — faza apoasă sau un alt lichid polar. Corespunzător, e. indirecte se notează cu A/U. Tipul unei e. se stabilește ușor prin determinarea proprietăților mediului de dispersie, numit și faza externă. Se pot lua în considerare: capacitatea e. de a umecta o suprafață hidrofobă; posibilitatea de a fi diluată cu apă; capacitatea e. de a se colora cînd în mediul de dispersie se dizolvă un colorant; conductibilitatea electrică a e. O e. este de tip U/A, dacă nu umectează o suprafață hidrofobă, dacă se diluează cu apă, devine colorată cînd i se adaugă un colorant solubil în apă (de ex. albastru de metilen), dacă prezintă conductibilitate electrică ridicată. Corespunzător, o e. este de tip A/U dacă umectează o suprafață hidrofobă, nu se colorează în prezența unui colorant solubil în apă sau se colorează la adaosul unui colorant solubil în ulei (de ex. Sudan III) și nu conduce curentul electric. În conformitate cu cea de a doua clasificare, e. se împart în: diluate, concentrate și puternic concentrate sau „gelificate".

E. diluate sînt sisteme disperse lichid-lichid care conțin pînă la 0,1% din volumul fazei dispersate. Un exemplu tipic îl constituie e. ce apare în condensatul uleiului de mașină format sub acțiunea aburului. Aceste e. diferă de cele concentrate sau gelificate printr-o serie de proprietăți caracteristice: au gradul de dispersie cel mai mare, respectiv diametrul picăturilor de cca 10^{-5}cm, ceea ce înseamnă aproximativ dimensiunea particulelor coloidale; de obicei se formează fără introducerea în sistem a unui agent de emulsionare; prezintă, cu toate acestea, mobilitate electroforetică și, ca urmare, încărcare electrică, datorită adsorbției ionilor de electroliți anorganici prezenți în mediu, în cantitate neglijabilă. E. diluate se aseamănă cel mai mult cu solii liofobi (ascultă de legea Schulze-Hardy, iar particulele au un potențial electrocinetic critic).

E. concentrate sînt sisteme lichid-lichid al căror conținut în fază dispersată atinge 74% din volum (fig. 1 A). Aceasta



A B C

Fig. 1. Schema unei emulsii de maximă concentrație: *A* — picături sferice uniforme; *B* — picături sferice neuniforme; *C* — picături deformate (emulsie gelificată).

este concentrația maximă pentru e. monodispersate. Se știe din geometria solidelor că un ansamblu de sfere cu raze egale pot fi aranjate ordonat în poziția de maximă împachetare, ocupînd 74,02% din volumul total și rămîne un spațiu liber de 25,98%. Teoria lui Ostwald presupune că dacă fracția de volum a fazei dispersate $\Phi > 0{,}74$ e. prezintă densitate maximă și este stabilă. Aceasta înseamnă că picăturile fazei dispersate trebuie să fie sfere perfecte, nedeformabile și de aceeași mărime. Aceste condiții nu sînt îndeplinite practic. La e. diluate, chiar dacă picăturile sînt sferice, ele nu sînt uniforme și nu rezistă la deformare. Orice încercare de a depăși fracția de volum a fazei interne de 0,74 conduce la inversia sau spargerea e. Pentru e. polidispersate, picăturile mici pot fi aranjate între cele mai mari (fig. 1 B), astfel că împachetarea lor poate fi mai densă decît prevede teoria. Deoarece e. concentrate sînt de regulă obținute prin dispersare, picăturile sînt neuniforme, cu mărimea cuprinsă între 0,1—1,0 μ și chiar mai mult. Astfel de picături sînt vizibile la microscop, e. concentrate fiind practic considerate sisteme microheterogene. Ele sedimentează ușor, sedimentarea fiind cu atît mai rapidă cu cît este mai mare diferența între densitățile fazei disperse și ale mediului de dispersie. Dacă densitatea fazei dispersate este mai mică decît a mediului de dispersie, picăturile dispersate se vor ridica la suprafață. Stabilitatea agregativă a e. concentrate este influențată de o serie de factori ce depind de natura emulgatorului.

E. puternic concentrate (gelificate) sînt sisteme lichid-lichid al căror conținut în fază dispersată este mai mare de 74% din volum. Aceste e. sînt caracterizate printr-o deformare a picăturilor cu formarea de poliedri, separați prin filme subțiri (fig. 1 C). Prezentînd o împachetare strînsă a picăturilor, e. puternic concentrate sînt incapabile de sedimentare și posedă proprietăți mecanice similare cu ale gelurilor, fapt pentru care se mai numesc și gelificate. Un exemplu de astfel de e., care conține peste 99% din volumul fazei dispersate, se poate obține prin emulsionarea benzenului într-o soluție 1% oleat de sodiu. Soluția de emulgator este localizată ca un film foarte subțire între particulele fazei dispersate; grosimea unui astfel de film poate fi de 100 Å sau chiar mai puțin, depinzînd de natura emulgatorului. Proprietățile mecanice, specifice pentru e. puternic concentrate, sînt cu atît mai accentuate cu cît este mai mare con-

centrația lor. De exemplu e. U/A, al căror conținut de fază dispersată depășește 74% din volum, sînt încă suficient de mobile, însă e. conținînd 95% hidrocarbură posedă proprietăți similare cu ale unui gel, respectiv pot fi tăiate cu cuțitul.

Stabilitatea e. și factorii de stabilitate

E. au fost definite cel mai bine de P. Becher care precizează că sînt „sisteme heterogene compuse din cel puțin un lichid nemiscibil dispersat intim în altul, sub forma unor picături al căror diametru depășește în general 0,1 μ. Astfel de sisteme posedă o stabilitate minimă care poate fi mărită prin aditivi ca substanțe tensioactive, solide fin divizate etc.". Prin urmare, însăși definiția subliniază o proprietate importantă a e. și anume instabilitatea lor. Greutatea principală constă în absența unui criteriu general de apreciere a stabilității. Ca și sistemele microheterogene și toate sistemele coloidale, e. sînt agregativ instabile, posedînd un exces de energie liberă la interfață. Instabilitatea se manifestă în formarea spontană a agregatelor de picături cu producerea fenomenului de coalescență. Acesta poate conduce eventual la completa distrugere a e. și separarea ei în două straturi: un strat format din lichidul care a fost dispersat și un altul constituit din lichidul ce a format mediul de dispersie. Stabilitatea e. depinde de numeroși factori, fizici și chimici, care nu pot fi ușor delimitați. Ea este condiționată de două forțe contrare: tensiunea superficială care tinde să producă coalescența particulelor dispersate și energia de coeziune a peliculei emulgatorului care împiedică coalescența. Chiar dacă se stabilește un echilibru între cele două forțe, o serie de factori: temperatura, hidroliza, electroliții, îmbătrînirea, pot distruge acest echilibru. O e. este considerată practic stabilă cînd nu prezintă ușurință la coalescență sau sedimentare. Pentru un sistem dat, tipul de e. depinde de alegerea emulgatorului, de cantitatea și capacitatea lui de a se adsorbi pe suprafața de separare a fazelor (v. *Emulgator*).

Condițiile termodinamice de stabilitate

Introducerea unui agent tensioactiv într-un sistem compus dintr-o fază uleioasă și una apoasă are drept efect scăderea tensiunii interfaciale dintre faze. Se are în vedere formarea unui film de adsorbție la interfață, descris de ecuația Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

unde Γ este excesul de compus tensioactiv la interfață, c — concentrația și σ — tensiunea interfacială. Excesul superficial este cu atît mai mare cu cît scăderea tensiunii interfaciale este mai mare. E. va fi stabilă cînd constanta de echilibru pentru adsorbția compusului tensioactiv pe picătură este mare, în comparație cu constanta de formare a micelelor. Se disting două tipuri de stabilizatori superficiali: cei care în anumite condiții sînt capabili să formeze e. fără lucru mecanic extern, deci emulsionează spontan; aceștia sînt emulgatorii amfifili, cu solubilități diferite în cele două faze. Cel de al doilea tip se referă la cei care sînt incapabili să producă e. spontane, sînt emulgatorii macromoleculari care acționează prin formarea unui film de adsorbție la suprafața picăturilor.

Factorul electrostatic și factorul steric de stabilizare. Folosirea ca emulgatori a substanțelor tensioactive coloidale de tip ionic sau neionic a impus dezvoltarea cercetărilor privind factorii electrostatici și sterici de stabilizare. Dispersiile hidrofobe pot fi stabilizate electric (electrocratic) prin adsorbția selectivă a ionilor din soluția în care se formează sau prin disociere superficială. După încărcarea suprafeței are loc atracția ionilor de semn contrar din soluție, luînd naștere un strat dublu electric în vecinătatea particulelor, care este factor de stabilizare. De asemenea, poate avea loc adsorbția de molecule hidrofile care asigură o stabilitate sterică (liocratică), fenomen cunoscut drept *acțiune protectoare*. Stabilitatea sistemelor disperse lichid-lichid, de tipul e., este asigurată de sarcina electrică superficială a picăturilor care poate fi mărită prin ionizare, adsorbție sau contact frictional. Astfel, în cazul unei e. U/A stabilizată cu un emulgator ionic de tipul săpunului, grupele carboxilice parțial hidrolizate vor pătrunde prin interfață în faza apoasă. Picătura va fi înconjurată de un strat de sarcini negative. Ținînd seama de modul de organizare a sarcinilor la interfață (V. *Dublu strat*), potențialul electric ψ necesar pentru împiedicarea coalescenței trebuie să fie numeric mai mic decît potențialul electric ψ_0 la suprafața a două picături de ulei în apă, cînd are loc adsorbția ionilor de semn contrar. În cazul a două picături de apă în ulei, potențialul electric este mărit datorită adsorbției sau redistribuției ionice. Acest potențial acționează ca o barieră electrică, împiedicînd coalescența (*V. Coalescență*). Forma exactă a distribuției de potențial la interfață va depinde de ionii existenți în sistem, ioni superficial activi sau de altă natură. În cazul sistemelor disperse lichid-lichid există posibilitatea formării unui strat dublu pe ambele părți ale interfeței, valoarea potențialului fiind apreciabilă (fig. 2). Factorii sterici de stabilizare intervin în cazul e.

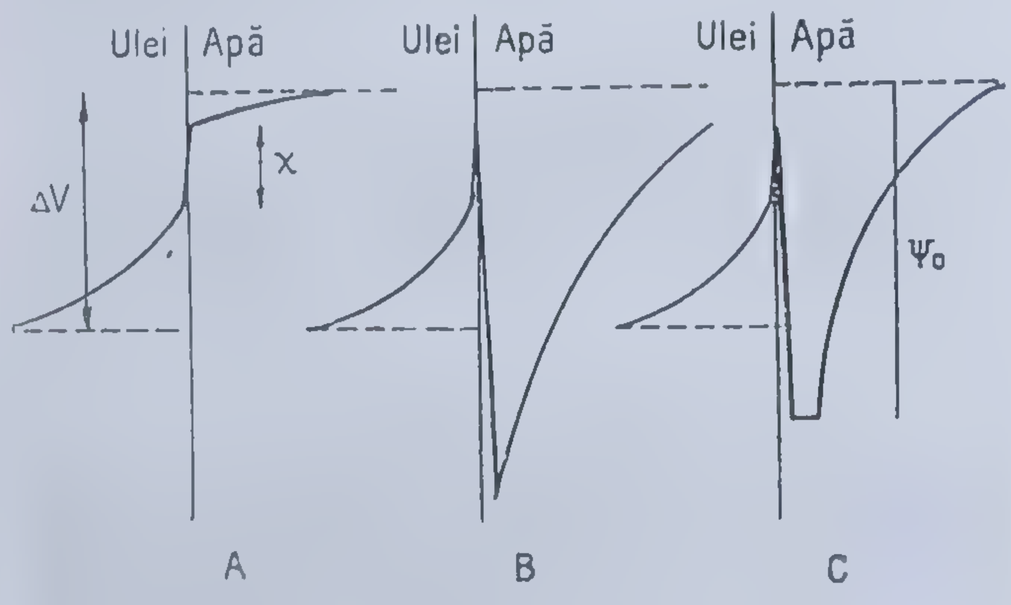


Fig. 2. Stratul dublu electric al interfeței apă-ulei în emulsii:

A — în absența compusului tensioactiv; *B* — în prezența compusului tensioactiv; *C* — în prezența unui electrolit în faza apoasă și cu adaos de compus tensioactiv.

stabilizate cu emulgatori neionici sau pulberi fin divizate, care acționează la interfața picăturilor ca o „barieră mecanică", împiedicînd coalescența. O contribuție deosebită asupra mecanismului de formare a structurii straturilor interfaciale care acționează ca o astfel de barieră au adus-o cercetătorii sovietici (Nichitina și Taubman). Ei au arătat că această barieră este constituită de fapt dintr-o *microemulsie* formată spontan la interfața ulei/apă în prezența substanței tensioactive.

Factorii de stabilitate

Sînt legați de cele două faze ale e. de agentul de emulsionare și de condițiile de preparare. Aceștia pot fi sistematizați după cum urmează (J. R. Robinson):

a) Faza internă: constituenții chimici; mărimea particulelor și distribuția lor după mărime; viscozitatea; volumul, concentrația, interacția dintre particule; tensiunea interfacială.

b) Faza externă: viscozitatea; polaritatea și constituenții chimici.

c) Agentul de emulsionare: proprietățile fizice ale filmului din jurul particulelor, grosimea filmului, deformațiile particulei, influența asupra forțelor de atracție dintre particule; constituenții chimici și concentrația; solubilitatea în faza continuă, *p*H-ul fazelor; efectul electroviscos; concentrația electrolitului în mediul apos.

d) Condiţii de preparare: temperatura, lumina, presiunea, agitaţia.

Referitor la natura chimică a fazei interne, s-a constatat că o creştere a polarităţii uleiului conduce la o scădere a stabilităţii e. (Davis şi Smith). În cazul folosirii ca agent de emulsionare a hidrocarburilor alifatice (C_6-C_{16}), stabilitatea creşte cu creşterea lungimii catenei. Mărimea particulelor şi distribuţia lor după mărime sînt factori cu influenţă deosebită care intervin la prepararea e. pe cale mecanică, dependenţi de viteza şi tipul de agitare, precum şi de emulgatorii aleşi. Din punct de vedere termodinamic, omogenizarea trebuie să mărească stabilitatea deoarece micşorează raza picăturii. Practic, se exercită o agitare cît mai energică pentru a da naştere la picături mici (W. Clayton, 1954). E. diferă de celelalte sisteme disperse coloidale printr-un domeniu larg de mărime a particulelor disperse. Mărimea picăturilor influenţează aspectul e. Griffin prezintă următorul tablou:

Mărimea particulelor	*Aspectul*
macroglobule	două faze distincte
particule mai mari de 1 μ	emulsie alb-lăptoasă
particule între 1—0,1 μ	emulsie alb-albăstruie
particule între 0,1—0,005 μ	emulsie semi-transparentă, cenuşie (translucidă)
particule de 0,005 μ şi mai mici	transparentă

Mărimea picăturilor se distribuie după o curbă gausiană ascuţită, cu maximum corespunzînd picăturilor cu diametrul mic, ceea ce corespunde stării de maximă stabilitate. Curba variaţiei distribuţiei mărimii picăturilor cu timpul, care conduce la o distribuţie mai difuză şi cu maximum la diametre mai mari, constituie o măsură de instabilitate a e. Viscozitatea fazei interne influenţează şi ea proprietăţile reologice ale e., variind în mod invers proporţional cu mărimea particulelor. Sînt numeroşi factorii care determină proprietăţile reologice ale unei e.: viscozitatea fazei externe (η_e), fracţia de volum a fazei interne (Φ_i), viscozitatea fazei interne (η_i), natura emulgatorului şi funcţie de aceasta a filmului interfacial format la interfaţă, distribuţia particulelor după mărime şi efectul electroviscos (V. *Efect electroviscos*). În general, la e. foarte diluate, viscozitatea nu depăşeşte cu mult pe aceea a fazei externe; pe măsură ce creşte gradul de dispersie, viscozitatea e. creşte rapid. Pentru e. U/A cu $\Phi_i = 0{,}15-0{,}2$, se aplică cu bune rezultate ecuaţia lui Taylor (1932), care ţine seama şi de viscozitatea fazei interne:

$$\eta = \eta_e\left[1 + 2{,}5\Phi_i\left(\frac{(\eta_i + 2/5\eta_e}{\eta_i + \eta_e}\right)\right]$$

Teoria hidrodinamică indică că viscozitatea fazei interne poate fi determinată dacă particulele se comportă ca nişte lichide; în cazul în care, datorită condiţiilor, se comportă ca nişte sfere rigide, atunci natura chimică a fazei externe este aceea care are un efect preponderent. În ceea ce priveşte relaţia dintre viscozitate şi concentraţia fazei interne (fig. 3), viscozitatea creşte pe măsură ce Φ_i creşte, pînă la un punct cînd se înregistrează o scădere bruscă. Acest punct corespunde cu punctul de inversie a fazelor, valoarea lui $\Phi_i = 0{,}74$. În urma inversării fazelor e., concentraţia scade brusc la o valoare $\Phi_i = 0{,}26$. Volumul fazei interne diferenţiază e. de celelalte sisteme coloidale, prezentînd o fracţie mare de volum. Stabilitatea cea mai mare o au e. în care volumul fazei interne este de 40—60%; cînd acesta scade sub 30%, e. se sparge cu uşurinţă. Dacă faza internă depăşeşte 70%, picăturile dispersate sînt împachetate atît de strîns încît pot să-şi piardă forma sferică, filmul interfacial poate deveni discontinuu şi ca urmare picăturile neprotejate vor suferi coalescenţa. Faza externă intervine în stabilitatea e., în special datorită viscozităţii. E. au în general caracteristicile reologice ale fazei externe. O creştere a viscozităţii acesteia asigură o creştere a stabilităţii e. deoarece împiedică coalescenţa picăturilor sau orice transfer de masă internă în e. Orice variaţie de compoziţie a fazei externe va influenţa negativ stabilitatea. Astfel, de exemplu, pentru o e. A/U, faza externă uleioasă—alcătuită în general din lanţuri hidrocarbonate cu diverse grupări funcţionale (esteri, alcooli etc.) — poate suferi un proces de oxidare, iar apariţia lanţurilor oxidate va modifica puternic însăşi natura e. De asemenea, înlocuirea lanţurilor de acid stearic cu ricinoleic scade puternic stabilitatea e.

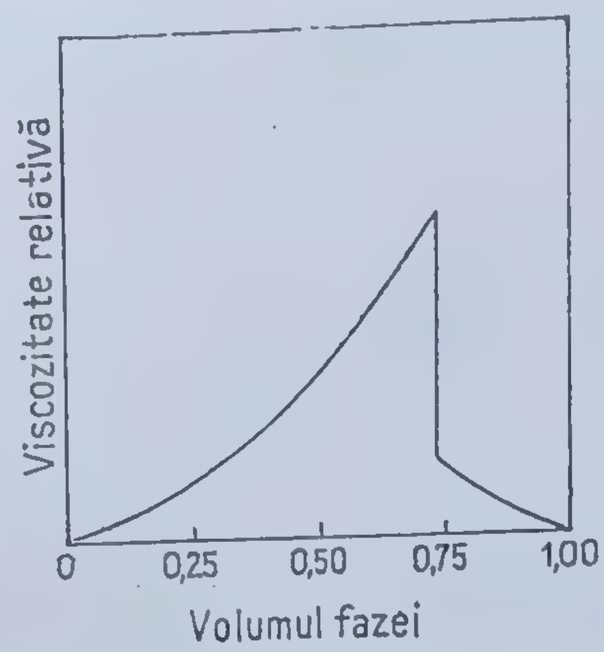


Fig. 3. Dependenţa viscozităţii unei emulsii de concentraţia fazei interne.

Prepararea e.

În procesul de preparare se disting două stadii: primul implică modul de adăugare a emulgatorului, ordinea adăugării fazelor, temperatura de lucru, iar cel de al doilea se referă la efectul tehnicii de amestecare, respectiv gradul de amestecare şi aparatura folosită. În practică, e. sînt realizate printr-o mare varietate de tehnici de agitaţie, începînd cu simpla scuturare, folosirea agitatoarelor cu elice sau turbine, omogenizatoare, mori coloidale sau dispozitive de unde ultrasonore. Pentru obţinerea unei e. stabile, trebuie avută în vedere ordinea de introducere a fazelor şi modul de adăugare a emulgatorului. În general, faza internă se introduce treptat în faza externă. Procedeul nu este general, fiecare sistem necesitînd o cercetare individuală. Un rol important îl are raportul dintre volumul fazelor; dacă ambele faze sînt prezente în acelaşi vas, factorii mecanici pot favoriza dispersia lichidului care se află în proporţia mai mică.

În funcţie de modul de adăugare a emulgatorului, e. se pot prepara fie prin dizolvarea lui în faza apoasă şi apoi adăugarea fazei uleioase sub agitare energică, caz în care se obţine o e. de tip U/A, fie prin dizolvarea emulgatorului în faza uleioasă şi turnarea amestecului direct în apă, cînd se formează spontan o e. de tip U/A sau prin turnarea apei direct în amestec, cînd se formează e. de tip A/U; adăugarea în continuare a apei produce inversarea fazelor şi formarea e. U/A. Apa se introduce la început uşor, apoi într-un ritm mai accelerat, agitîndu-se puternic. Dacă nu se procedează astfel, inversia fazelor nu mai are loc şi deseori apar e. de mai multe tipuri. În cazul stabilizării e. cu săpunuri, se poate aplica metoda formării emulgatorului în timpul procesului de emulsionare (*in situ*). Astfel, acizii graşi superiori se dizolvă în faza uleioasă, peste care se toarnă faza apoasă care conţine alcalii (NaOH, KOH sau NH_4OH) în concentraţiile corespunzătoare. Prin amestecarea celor două faze are loc reacţia de neutralizare a acizilor graşi, cu formarea la interfaţă a săpunului care stabilizează picăturile e. formate. În farmacie şi în industria alimentară, la prepararea e. de tipul maionezei sau a altor e. de uleiuri vegetale, se aplică frecvent metoda adăugării alternative: peste agentul de emulsionare se adaugă alter-

nativ, în mici porţiuni, apa şi uleiul. Agitarea mecanică contribuie în mare măsură la îmbunătăţirea calităţii unei e., fără a fi determinantă. Alegerea emulgatorului este factorul determinant (V. *Emulgator*). Cantitatea necesară de emulgator se stabileşte pe cale experimentală Se începe cu cîteva procente şi apoi, în funcţie de rezultatele obţinute se măreşte sau se reduce procentul. Există o concentraţie critică a compusului tensioactiv la care stabilitatea e. este maximă. E. pot fi *naturale* sau *artificiale*. Cele naturale, cum sînt laptele, e. diluate de lipide din sînge, grăsimile din sucurile digestive, e. vegetale cum sînt latexul de cauciuc şi din alte plante, au un rol important în fenomenele biologice, uşurînd transportul, asimilaţia, rezistenţa sau stabilitatea produselor de metabolism ale vieţuitoarelor. Laptele, cea mai cunoscută e. naturală, este o e. liofobă de grăsimi şi liofilă de albumină şi cazeină, cazeina fiind emulsionată prin albuminele respective. Grăsimile din lapte se separă fie prin ecremare, fie prin centrifugare sau agitare (batere). Smîntîna este o e. concentrată de grăsime de lapte într-un hidrosol de lapte şi poate fi produsă spontan sau artificial prin electroforeză sau centrifugare. Untul este o e. concentrată de apă în grăsime şi se obţine din smîntîna concentrată (75 – 80% grăsime). Alte exemple de e. comestibile sînt maioneza şi margarina. E. artificiale se folosesc pe scară largă în multe industrii: textilă, pielărie, construcţii de maşini, petrolieră, la fabricarea produselor cosmetice şi farmaceutice, la condiţionarea pesticidelor pentru combaterea dăunătorilor din agricultură, în sectorul rutier etc. De asemenea, unele reacţii chimice se realizează pe calea emulsionării, cum sînt reacţiile de polimerizare, polimerizarea în e. fiind una din metodele principale de obţinere a polimerilor.

Bibl.: Nikitina, S. A., Taubman, A. B., Kuligina, N., V. şi Spiridonova, V., A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **149**, 950 (1963); Sherman, P., *Rheology of Emulsions*, Pergamon Press, Oxford, 1963; Davies, J. T., *Recent Progress in Surface Science vol.* 2, Acad. Press, New York, London, 1964; Becher, P., *Emulsions. Theory and practice*, 2-nd Ed., Reinhold Publ. Corp., New York, 1965; Bennett, H., Bishop Jr. J. L. şi Wulfinghoff, M. F., *Practical emulsions*, vol. 1, Chemical Publ. Corp. Inc., New York, 1968; Nikitina, S. A., Mochalova O. S., şi Taubman, A. B., *Kolloid-Z.*, **30**, 1, 100, 264 (1968) Robinson; J. R., *J. Amer. Perfumer Cosmetics*, **83**, 27 (1968); Smith, A. L., Davis, S. S., şi Smith, A., *Theory and Practice of Fmulsions Technology* Acad. Press., London, New York, 1976; Voyutsky, S., *Colloid Chemistry*, Mir. Publ Moscow, 1978;

EMULSIE FOTOGRAFICĂ, strat subţire dintr-un solid, de exemplu gelatină, în care sînt încorporate săruri de argint sub forma unor cristale microscopice, care se toarnă pe un suport fotografic de triacetat de celuloză, dar mai ales de poliester. Pentru obţinerea acestor cristale, la lumină roşie, unei soluţii de gelatină 2%, în care s-a dizolvat bromură de potasiu încălzită la 60°C, i se adaugă prin agitare o soluţie de azotat de argint. Bromura de argint formată rămîne în suspensie şi dă amestecului un aspect lăptos. Această aşa-zisă **e.f.**, avînd la bază gelatina în calitate de coloid protector care împiedică depunerea bromurii de argint, este apoi supusă unui proces de maturizare. În acest scop **e.f.** se încălzeşte sub agitare continuă timp de 30—60 min, la 45—60°C. După maturizare se adaugă gelatină dizolvată la cald, se răceşte şi se obţine o masă gelatinoasă. Cu ajutorul unei prese se obţin „tăiţei" de **e. f.** care se spală cu apă curgătoare pentru îndepărtarea excesului de bromură de potasiu şi a azotatului de potasiu format. Produsul spălat se topeşte într-o baie de apă, se amestecă cu gelatină şi cu soluţii de stabilizatori şi se maturizează din nou 15—60 min, la 50—70°C. Acestela i se adaugă soluţie de saponină pentru a elimina defectele de turnare (formarea bulelor) şi o soluţie de alaun cromic pentru întărirea stratului. Astfel preparată, **e.f.** s, toarnă cu maşini speciale pe suport de celuloid sau poliestere pe plăci de sticlă sau pe hîrtii. Grosimea stratului de **e. f.** uscat este de 10—20 μ pe filme şi plăci şi 3—6 μ pe hîrtii. Sensibilitatea la lumină a **e.f.** este cu atît mai mare cu cît maturizarea a fost mai intensă. La noi în ţară astfel de materiale se fabrică la Întreprinderea AZOMUREŞ din Tîrgu-Mureş.

ENAMINE, compuşi organici care conţin în moleculă o grupare *amino* legată direct de un atom de carbon cu hibridizare sp^2, aparţinînd unei legături duble carbon-carbon. E. sînt deci amine α, β-nesaturate, cu formula $\rangle C=C(-)-N\langle$, care poate fi reprezentată şi printr-o structură limită cu sarcini separate, ca urmare a manifestării unei conjugări $p-\pi$(1):

$$\rangle\overset{\curvearrowright}{C}=\overset{\curvearrowright}{C}-\overset{\curvearrowright}{N}\langle \longleftrightarrow \rangle\overset{\ominus}{C}-C=\overset{\oplus}{N}\langle \qquad (1)$$

La **e.** primare şi secundare se întîlneşte fenomenul de *tautomerie*, structura tautomeră fiind cea a unei imine (2):

$$\underset{\text{E.}}{R-CH=CH-NH_2} \rightleftarrows \underset{\text{Imină}}{R-CH_2-CH=NH}. \qquad (2)$$

Acest echilibru este practic total deplasat înspre dreapta, în cazul compuşilor carbonilici simpli, care dau cu amoniacul şi cu aminele *imine* (aldimine şi cetimine), respectiv *baze Schiff* (azometinderivaţi) şi mult sau total deplasat spre stînga în cazul compuşilor carbonilici enolizabili, cum sînt 1,2- şi 1,3-dicetonele sau β-cetoesterii. Aceştia reacţionează în aceleaşi condiţii cu amoniacul şi aminele formînd însă **e.** (3):

$$(RO)R-CO-CH_2-CO-R' + (H)R''-NH_2 \rightleftarrows$$

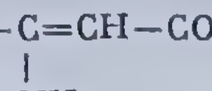
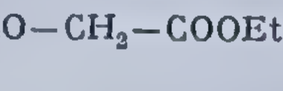
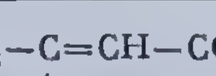
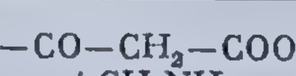
$$\rightleftarrows (RO)R-CO-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}=C-NHR''(H) + H_2O \qquad (3)$$

E. se obţin cu randamente bune în prezenţa catalitică a acidului *p*-toluensulfonic, prin refluxare în toluen şi îndepărtarea apei rezultate din reacţie, pe calea distilării azeotrope.

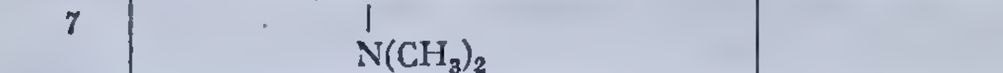
Tabelul 1 prezintă constantele fizice ale unor **e.** obţinute pe această cale, cu randamente bune, şi reactanţii utilizaţi pentru sinteza lor. Din tabel se remarcă posibilitatea obţinerii **e.** şi de la cetone ciclice (ciclohexanonă, ciclopentanonă) cu amine secundare (pirolidină, piperidină), caz în care nu mai este necesară prezenţa unei a doua grupări $\rangle C=O$ activatoare. Compusul 1 obţinut cu un aminoacid (randament 90%) a fost utilizat în sinteza peptidelor. E. manifestă o remarcabilă reactivitate faţă de reactanţii electrofili, la centrul nucleofil reprezentat de atomul de carbon din poziţia β (1). Această proprietate

Tabelul 1

Enamine obținute din compuși carbonilici enolizabili

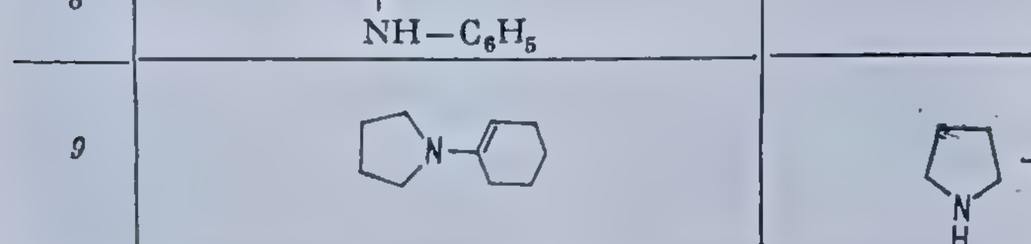
	Enamina	Materii prime	pf/pt	n_D^{20}	Randament %
1	$CH_3-CO-CH=C(CH_3)-NH_2$	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3+NH_3$	$pf_{15}=114°C$ $pt=39°C$	—	70
2	$CH_3-CO-CH=CH-NH_2$	$CH_3-CO-CH_2-CH(OCH_3)_2+NH_3$	$pf_{0,5}=44°C$	—	79
3	$CH_3-CO-CH=C(CH_3)-NH-C_6H_5$	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3+C_6H_5-NH_2$	$pt=48-49°C$	—	81
4	$CH_3-CO-CH=C(CH_3)-NH-CH(C_6H_5)-COOH$	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3+H_2N-CH(C_6H_5)-COOH$	$pt=223°C$	—	90
5	$CH_3-C(NH_2)=CH-COOEt$	$CH_3-CO-CH_2-COOEt+NH_3$	$pf_{15}=105°C$ (cis) $pt=32°C$ (trans)	—	85
6	$CH_3-C(NHCH_3)=CH-COOEt$	$CH_3-CO-CH_2-COOEt+CH_3NH_2$	$pf_{10}=106°C$	1,5071	85
7	$CH_3-C(N(CH_3)_2)=CH-COOEt$	$CH_3-CO-CH_2-COOEt+HN(CH_3)_2$	$pf_{10}=122°C$	1,5227	70
8	$CH_3-C(NH-C_6H_5)=CH-COOEt$	$CH_3-CO-CH_2-COOEt+C_6H_5NH_2$	$pf_{0,1}=99°C$	1,5822	80
9			$pf_{12}=112°C$	1,5234	75
10			$pf_{11}=113°C$	1,5114	75

este valorificată pentru obținerea unor compuși carbonilici α-alchilați sau acilați, prin hidroliza e. respective (4):



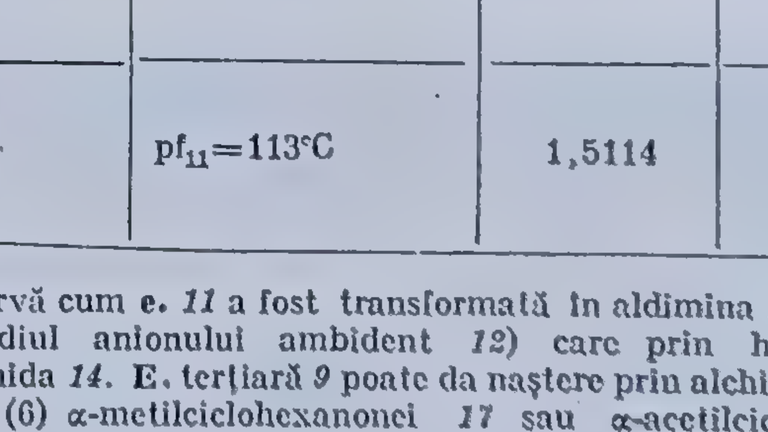
(4)

Pornind de la o e. secundară (obținută din aldehidă izobutirică și terțbutilamină) și făcînd uz de o bază foarte puternică, prin secvența de reacții (5), aldehida izobutirică poate fi α-alchilată cu un randament de 80%:



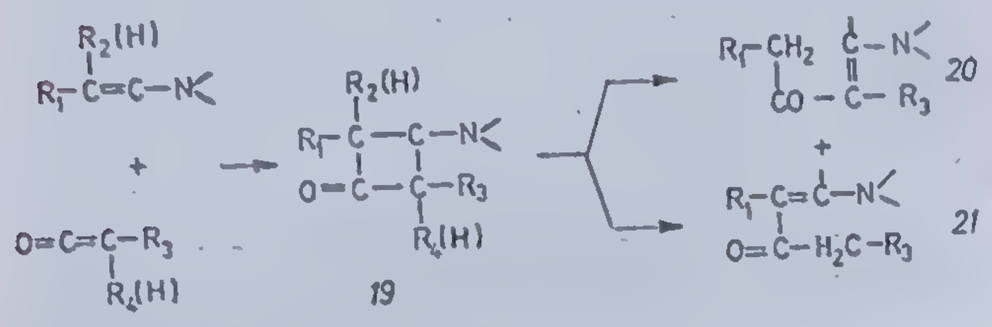
(5)

Se observă cum e. *11* a fost transformată în aldimina *13* (prin intermediul anionului ambident *12*) care prin hidroliză dă aldehida *14*. E. terțiară *9* poate da naștere prin alchilare sau acilare (6) α-metilciclohexanonei *17* sau α-acetilciclohexanonei *18*, după hidroliza intermediarilor *15* sau *16*:



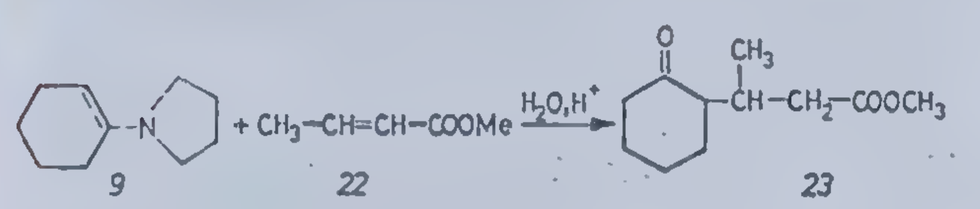
(6)

Hidracidul degajat din reacția de alchilare sau acilare este neutralizat de obicei cu o amină terțiară (de exemplu trietilamină), pentru a împiedica blocarea e. introdusă în reacție, de către hidracid. De remarcat faptul că reacția de alchilare poate lua și calea *N*-alchilării (cu obținerea *N*-metilpirolidinei), care uneori poate deveni dominantă. Pe calea alchilării unor e. obținute din morfolină cu ciclopentanonă sau ciclohexanonă, s-au obținut numeroase 2-acilciclopentanone sau 2-acilciclohexanone cu randamente variind de la 50% (pentru 2-acetilciclohexanonă) și 65% (pentru 2-butirilciclopentanonă). E. reacționează și cu cetenele, formînd (7) un compus ciclobutanonic *19*. Acesta manifestă instabilitate termică, în cazul în care $R_3=R_4=H$, descompunîndu-se (de exemplu în timpul distilării) în cetonele α-enaminice *20* și *21*. O asemenea reacție are loc în cazul acilărilor e. cu cloruri ale acizilor car-

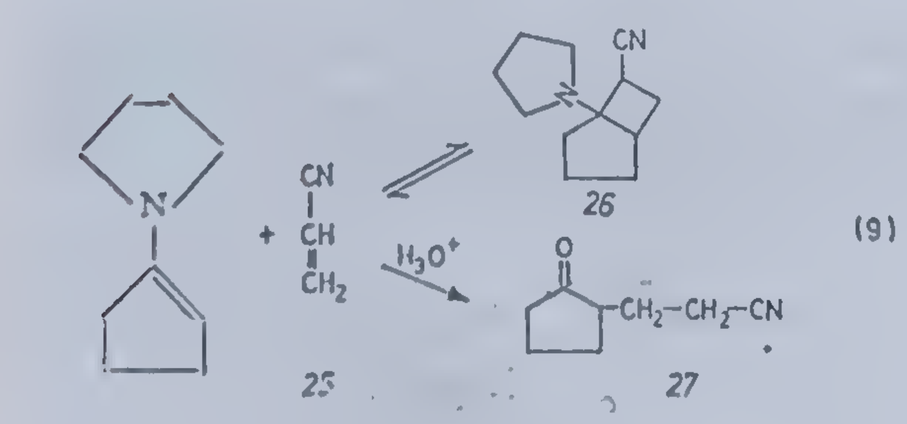


(7)

boxilici alifatici cu un atom de hidrogen mobil în poziția α. Acesta poate fi eliminat din moleculă sub formă de acid clorhidric sub influența e. (sau a bazei auxiliare, care se adaugă de obicei pentru neutralizarea acidului clorhidric rezultat din reacția (6), cu formarea cetenei, care reacționează ulterior cu e. (7). E. participă și la reacții de adiție de tip Michael, exemplificate (8) prin reacția dintre pirolidinciclohexenă, *9* și crotonatul de metil, *22*, care duce (tot printr-o reacție de α-alchilare) la cetona *23* (după hidroliza intermediarului format inițial prin adiție). Pirolidinciclopentena, *24*, dă cu acrilonitrilul, *25*, o reacție de adiție, care poate duce fie la formarea unui biciclu incluzînd ciclobutanul, *26*, fie la obținerea cetonei α-alchilate, *27*, după hidroliză (9):

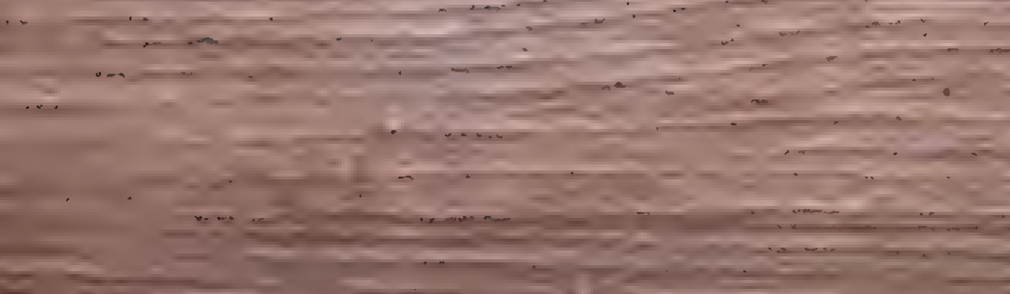


(8)

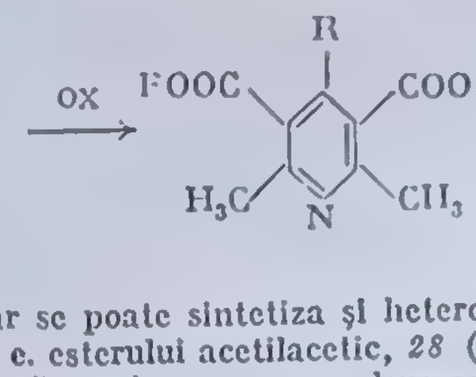


(9)

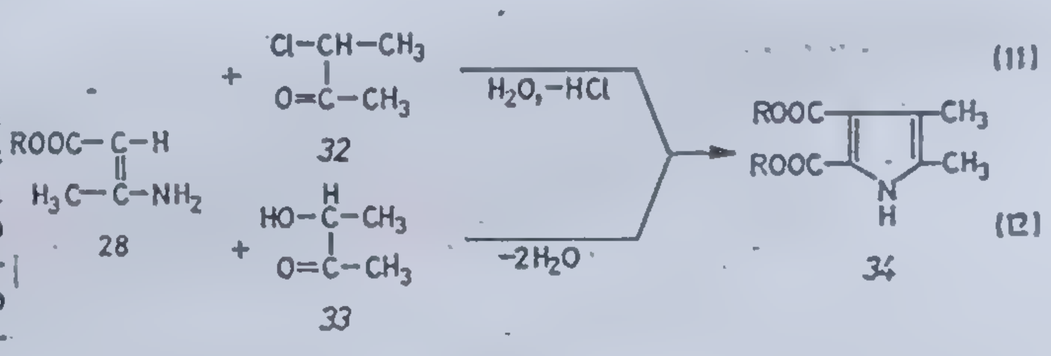
Din e. aldehidelor se formează în general derivați ciclobutanici stabili, pe cînd în cazul e. cetonelor sînt favorizate termodinamic structurile aciclice de tipul celei *27*. E. joacă rol important și în sinteza heterociclurilor. Astfel e. esterului acetilacetic, *28*, participă la o reacție de adiție de tip Michael (10), cu un alchilidenderivat al unui β-cetoester, *29*; produsul format prin eliminare de apă dă naștere ciclului dihidropiridinic, *30*, ce poate fi oxidat la compusul piridinic *31* (sinteză Hantzsch):



(10)



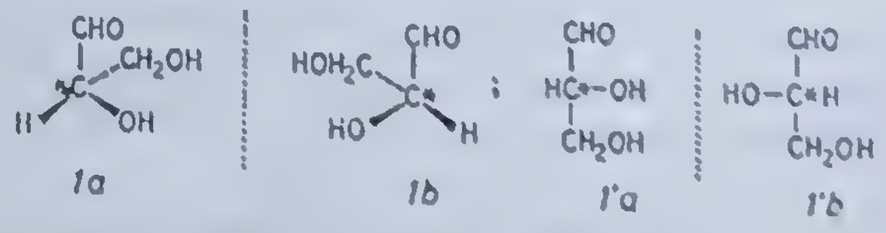
(7) În mod similar se poate sintetiza și heterociclul pirolic pornind tot de la e. esterului acetilacetic, *28* (transformat în amina corespunzătoare), care se condensează fie cu o cetonă α-halogenată, *32* (11), fie cu o α-hidroxicetonă, *33* (12) pentru a da naștere derivatului pirolic, *34*:



(11) (12)

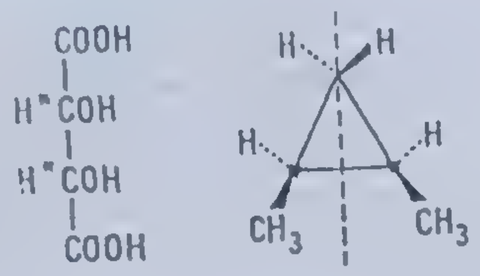
V. *Enolizare, Imine*

ENANTIOMERI, stereoizomeri alcătuind o pereche de (8) izomeri optici (izomeri configurationali) care rotesc planul luminii liniar polarizate cu același număr de grade, unul spre dreapta, cel *dextrogir* (notat cu +), și celălalt spre stînga, cel *levogir* (notat cu —), și care se prezintă din punct de vedere al structurii lor tridimensionale ca și obiectul și imaginea sa (nesuperpozabilă) de oglindire. E. sînt deci compuși chirali, chiralitatea reprezentînd condiția necesară și suficientă pentru existența perechilor de e., care nu admit un plan sau un centru de simetrie al moleculei. (Mai riguros, nu admit o axă improprie de rotație, S_n.) E. se caracterizează prin valori identice ale distanțelor interatomice dintre atomii nelegați direct între ei, așa cum se observă din exemplul celor doi e. ai aldehidei glicerice reprezentați cu ajutorul formulelor configurationale perspectivice (*1a, b*) și al formulelor de proiecție Fischer (*1'a, b*):



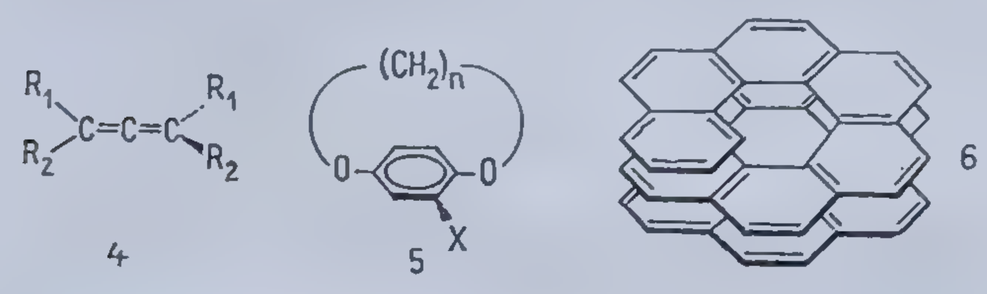
Atomul de carbon asimetric (C*) al aldehidei glicerice constituie centrul de chiralitate al moleculei care se încadrează în clasa compușilor optic activi cu chiralitate centrală. Pot exista și substanțe care, deși conțin doi sau mai mulți atomi de carbon asimetrici în moleculă, nu prezintă perechi de e. deoarece molecula lor posedă plan de simetrie. Poate fi citat

exemplul acidului mezotartric, *2*, sau al *cis*-1,2-dimetilciclopropanului, *3*.



2 3

Sînt cunoscute foarte numeroase perechi de e. fără atomi de carbon asimetrici, care își datorează activitatea optică existenței unei axe de chiralitate (chiralitate axială), unui plan de chiralitate (chiralitate planară) sau structurii elicoidale a întregului edificiu molecular (chiralitate elicoidală). Ca exemple pot fi citate pentru cele trei clase de e. cazul alenelor cu substituenți diferiți la cele două capete ale axei de chiralitate, *4*, al compusului eteric de tip ansa, *5*, substituit la nucleul benzenic care reprezintă planul de chiralitate, și al [13]-helicenului, *6*, la care însăși sistemul policiclic posedă o structură elicoidală, chirală :



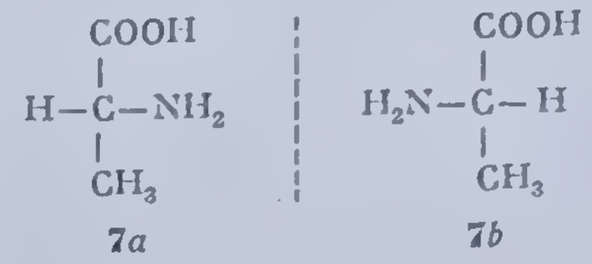
4 5 6

Referitor la noțiunea de elemente de chiralitate (centru, axă plan), se admite în ultimul timp că acestea sînt de fapt niște unități *stereogene* ale moleculei formate dintr-un schelet achiral (cu simetrie T_d, D_{2d} respectiv C_s pentru centrul, axa și respectiv planul de chiralitate) de care se leagă patru liganzi diferențiabili care, printr-o permutare impară a lor, duc la obținerea unei forme stereomorfe (enantiomorfe). Amestecul echimolecular al unei perechi de e. constituie *racemicul* respectiv. În funcție de preponderența forțelor de coeziune între moleculele (sau ionii) aceluiași e. sau între cele ale e. opuși, racemicii pot fi clasificați în trei categorii : amestecuri racemice (conglomerate), racemați (compuși racemici) și cristale mixte (soluții solide).

Nomenclatura e. se stabilește făcînd uz în cazul chiralității centrale de convenția lui Cahn, Ingold și Prelog (C.I.P.), care atribuie substituenților grefați pe centrul de chiralitate o ordine de prioritate în funcție de numărul de ordine Z al elementului care reprezintă ligandul respectiv. Molecula este apoi astfel rotită încît substituentul cu cea mai joasă prioritate să apară în poziția cea mai îndepărtată de observator. Dacă ordinea descrescătoare a celorlalți trei substituenți concordă cu sensul acelor ceasornicului, e. primește denumirea *rectus* (*R*) iar dacă ordinea este inversă sensului acelor ceasornicului se utilizează prefixul *sinister* (*S*). În cazul aldehidei glicerice, formula *1a* se rotește în așa fel încît atomul de H cu prioritatea cea mai joasă să ajungă în spate, deci cît mai departe de observatorul care privește molecula dinspre direcția opusă ; ordinea celorlalți trei substituenți conduce la denumirea de aldehidă *R*-glicerică (2(*R*)-hidroxipropanal) :

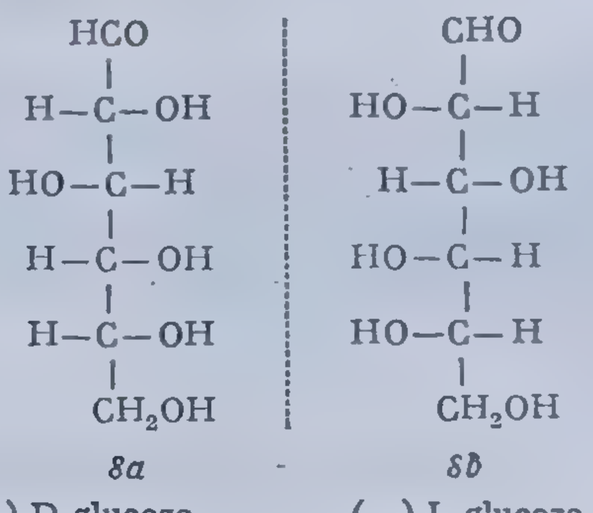
1a *1a'*

În cazul particular al ozelor continuă însă să se utilizeze denumirile vechi de aldehidă *D*-glicerică și *L*-glicerică. Toate ozele care posedă la cel mai îndepărtat atom de carbon asimetric de funcțiunea carbonil din moleculă, configurația identică celei a aldehidei *D*-glicerice, fac parte din *seria D* a ozelor, iar cele cu configurația aldehidei *L*-glicerice fac parte din *seria L*. Aceeași denumire continuă să se utilizeze și în clasa aminoacizilor, existînd (−)-*D*-alanina, *7a*, și (+)-*L*-alanina, *7b*, ale căror configurații relative au fost stabilite prin metoda corelării sterice pe baza



7a *7b*

înrudirii structurale cu aldehida *D*- sau *L*-glicerică luată ca etalon. După nomenclatura C.I.P., *D*-alanina este acidul 2(*R*)-aminopropanoic iar *L*-alanina este acidul 2(*S*)-aminopropanoic. Pentru o moleculă cu mai multe centre de chiralitate, cum ar fi de exemplu glucoza, *8*, denumirea după convenția C.I.P. se face atribuind fiecărui atom de carbon asimetric din moleculă configurația *R* sau *S*. Glucoza care rotește planul luminii plan polarizate



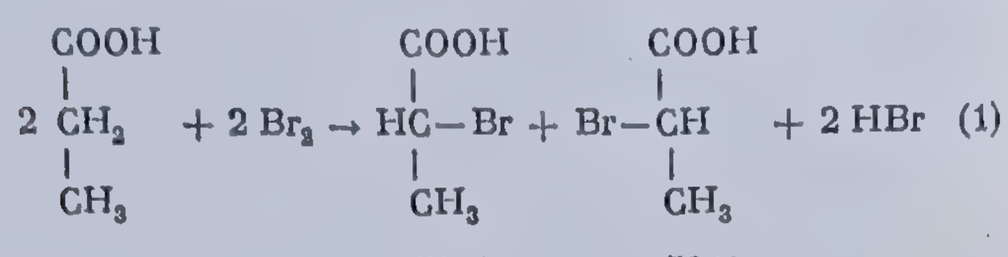
8a *8b*

(+)-D-glucoza (−)-L-glucoza

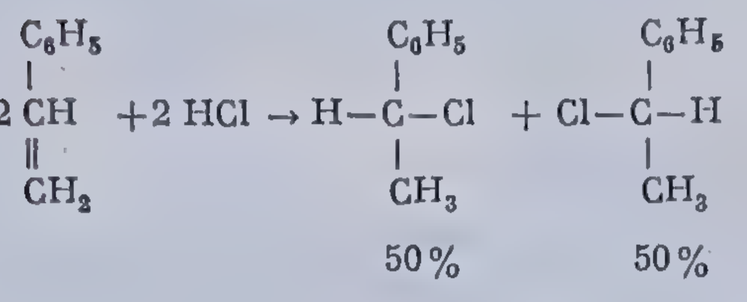
spre dreapta, (+)-*D*-glucoza, este deci 2(*R*), 3(*S*), 4(*R*), 5(*Re*), 6-pentahidroxihexanalul, *8a*, iar e. său, (−)-*L*-glucoza, este 2(*S*), 3(*R*), 4(*S*), 5(*S*), 6-pentahidroxihexanal, *8b*. Pe baza echivalenței aldehidei *D*-glicerice cu aldehida *R*-glicerică (și a celei *L*-glicerice cu cea *S*-glicerică), nu se poate echivala denumirea de *D*-glucoză cu cea de *R*-glucoză (și *L*-glucoză cu *S*-glucoză). Nomenclatura *R*/*S* poate fi adaptată și la compușii organici la care se manifestă chiralitatea axială, planară sau elicoidală. Determinarea configurației absolute a unui e., adică a aranjamentului real al liganzilor legați la centrul chiral, constituie o problemă dificilă care a fost rezolvată de către Bijvoet abia în anul 1951, cu ajutorul metodei difracției razelor X (utilizînd linia *K* a zirconiului) aplicată (+)-tartratului mixt de rubidiu și sodiu. Determinîndu-se pe această cale configurația absolută a acidului (+)-tartric, s-au dedus prin metoda corelării sterice și configurațiile absolute ale e. (+) și (−) ai aldehidei glicerice, care s-au dovedit a fi identice cu cele propuse anterior în mod arbitrar (convențional) pentru acestea. Configurația absolută a e. poate fi determinată în anumite cazuri și cu ajutorul metodelor chiroptice, făcînd uz de spectrele de dispersie optică rotatorie (DOR) sau de dicroism circular (DC), la care se poate pune în evidență efectul Cotton corelat cu așa numita regulă a octantului.

Sinteza e. sub forma amestecului lor echimolecular, deci a racemicului, se poate realiza din compuși achirali în diverse moduri, ca de exemplu prin reacții de substituție radicalică,

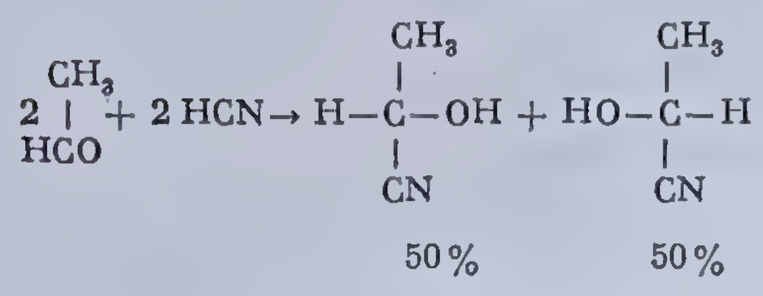
adiție electrofilă sau adiție nucleofilă, ca în exemplele prezentate în continuare, care duc la sinteza acidului (±)-2-bromopropanoic (1), respectiv a (±)-1-cloro-1-feniletanului (2) și a (±)-cianhidrinei acetaldehidei (3):



(1)

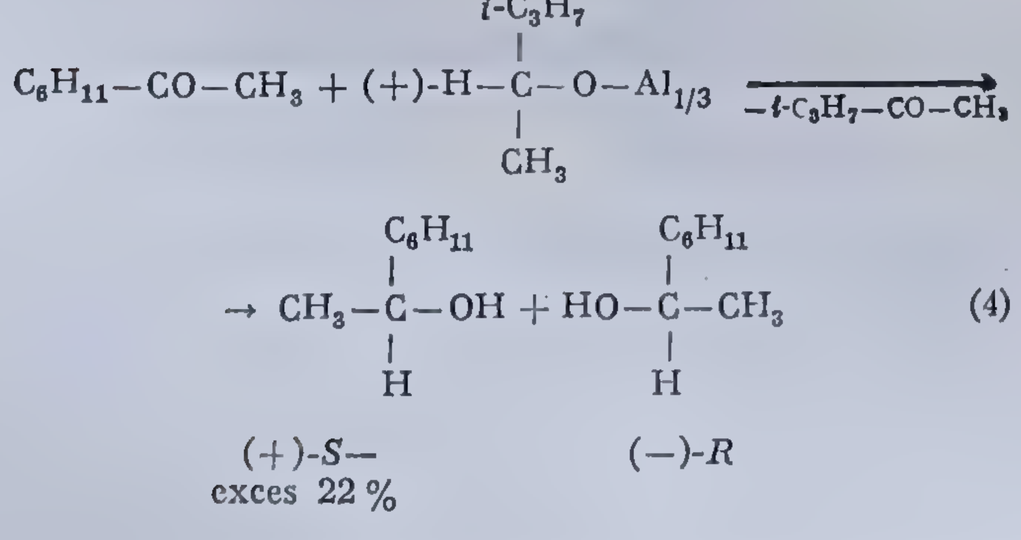


(2)



(3)

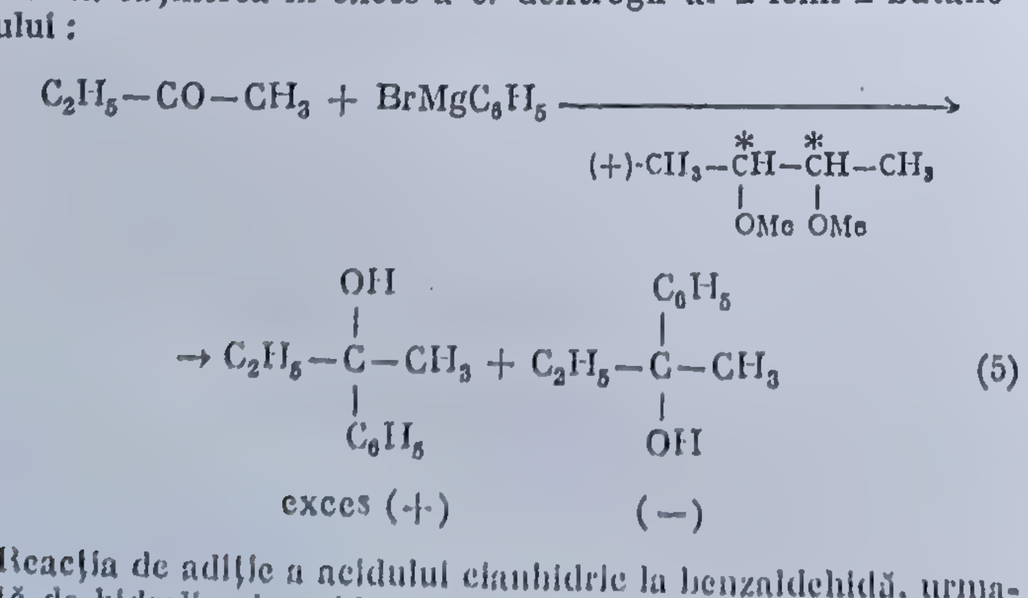
Pentru a realiza *sinteze asimetrice* care duc la obținerea unuia din e. în exces (sinteză asimetrică parțială), se utilizează fie reactanți chirali (4), fie solvenți chirali (5), fie catalizatori chirali (6), ca în exemplele menționate în continuare. Reducerea ciclohexilmetilcetonei cu alcoxid de aluminiu obținut din (+)-*S*-izopropilmetilcarbinol duce la obținerea în exces de 22% a unuia din e. (cel dextrogir):



(4)

(+)-*S*— (—)-*R*
exces 22 %

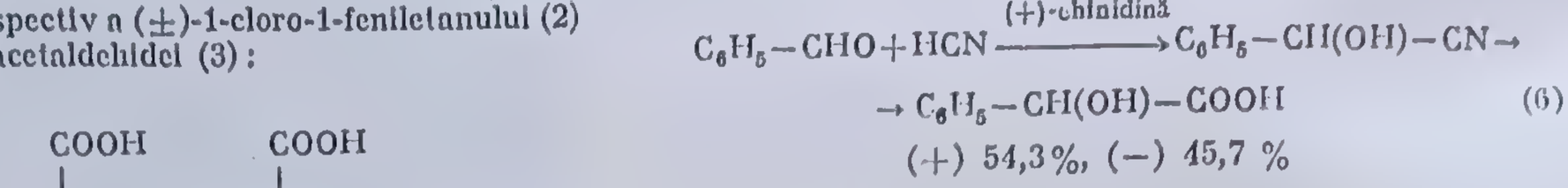
Utilizarea ca solvent chiral a (+)-2,3-dimetoxibutanului în reacția etilmetilcetonei cu bromură de fenilmagneziu (5), duce la obținerea în exces a e. dextrogir al 2-fenil-2-butanolului:



(5)

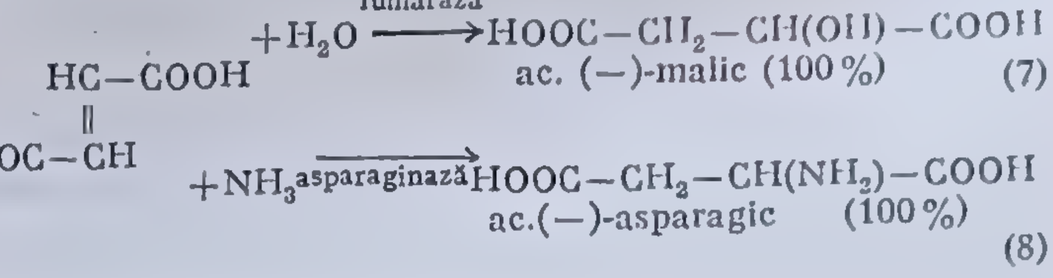
exces (+) (—)

Reacția de adiție a acidului cianhidric la benzaldehidă, urmată de hidroliză la acid mandelic, efectuată în prezența catalitică a (+)-chinidinei, duce la obținerea unui exces al e. dextrogir (6):



(6)

În cazul în care reacția se efectuează în prezența enzimei oxinitrilază, sinteza este total asimetrică, obținându-se în exclusivitate e. levogir, ca urmare a unei reacții total enantioselective. În mod similar, reacția acidului fumaric cu apa (7) sau cu amoniacul (8) în prezența fumarazei, respectiv asparaginazei, duce la obținerea e. levogiri, cu un randament optic de 100% (sinteză asimetrică totală, biologică):



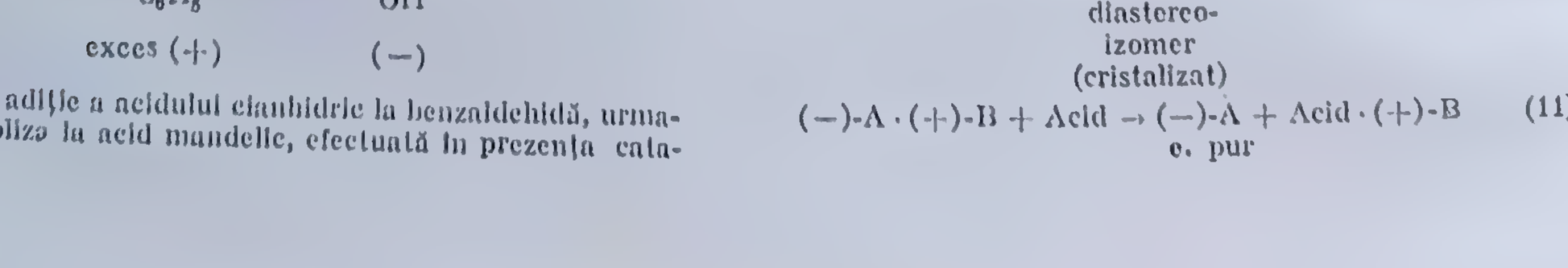
(7)

(8)

Puritatea optică, *p*, a unui e. rezultat dintr-o sinteză asimetrică (sau provenit din racemizarea parțială a unui e.) se definește ca raportul (9) dintre rotația specifică $[\alpha]$ măsurată pentru

$$p = \frac{[\alpha]}{[F]} \qquad (9)$$

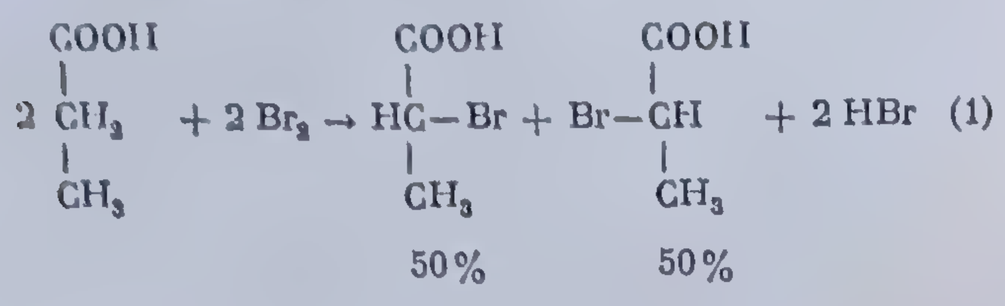
amestecul respectiv și rotația specifică $[F]$ a e. pur. Puritatea optică a unui e. pur este $p = 1$, iar pentru un racemic, $p = 0$. Deoarece din sintezele chimice obișnuite, în care apar e. rezultă racemici, pentru a obține e. puri, este necesară scindarea (dedublarea, rezolvarea) racemicilor, adică separarea lor din amestecul racemic. Separarea mecanică a cristalelor este o variantă posibilă, dacă la cristalizarea racemicului din soluție are loc o scindare spontană a e. pe baza afinității reciproce mai mari a moleculelor cu aceeași configurație. Iau naștere astfel celule elementare care, în condiții favorabile de cristalizare, pot duce la obținerea de macrocristale. Dacă acestea prezintă forme enantiomorfe distinctibile vizual, ele pot fi separate mecanic. Pe această cale Pasteur (1848) a reușit să realizeze prima separare de e., din tartratul racemic de sodiu și amoniu. Metoda de separare mecanică a cristalelor e. este însă foarte greoaie, fiind în același timp aplicabilă doar într-un număr foarte restrins de cazuri. Cea mai des utilizată cale de separare a e. este cea care recurge la transformarea lor în diastereoizomeri, care pe baza proprietăților fizice (de exemplu, solubilitate) și chimice diferite pot fi separați. Procesul de separare comportă în general trei etape: formarea diastereoizomerilor (10), separarea lor prin cristalizare (sau pe altă cale) și eliberarea e. din diastereoizomerul izolat (11). În cazul scindării unor acizi sau baze racemice, se recurge la unul din e. unei baze, respectiv unui acid, care dau săruri diastereoizomere separabile, de obicei prin cristalizare fracționată.



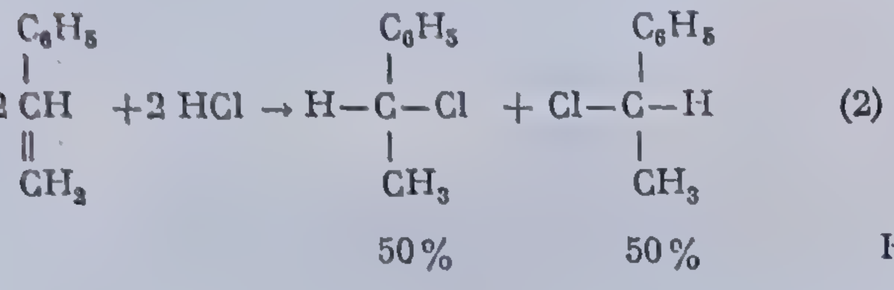
(10)

(11)

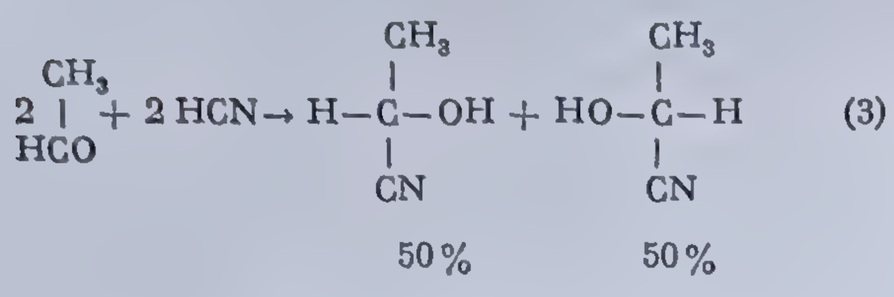
adiție electrofilă sau adiție nucleofilă, ca în exemplele prezentate în continuare, care duc la sinteza acidului (±)-2-bromopropanoic (1), respectiv a (±)-1-cloro-1-feniletanului (2) și a (±)-cianhidrinei acetaldehidei (3):



(1)

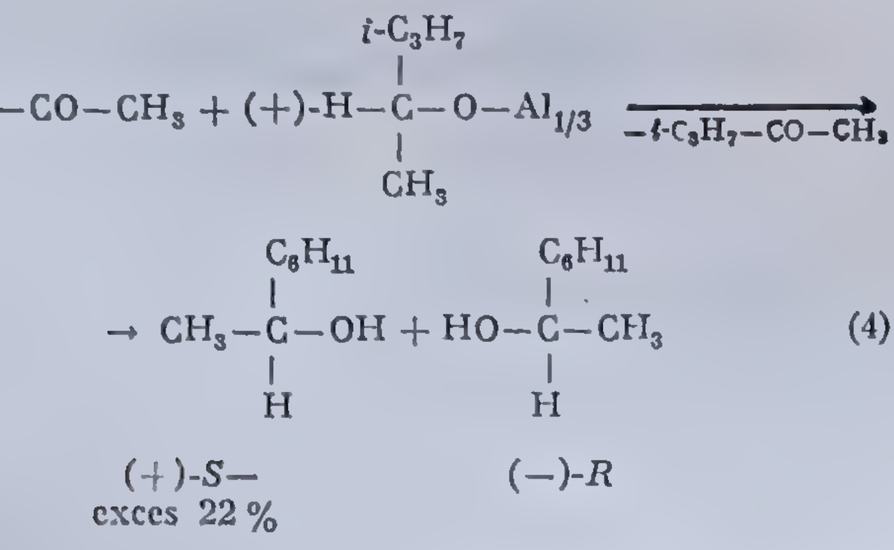


(2)



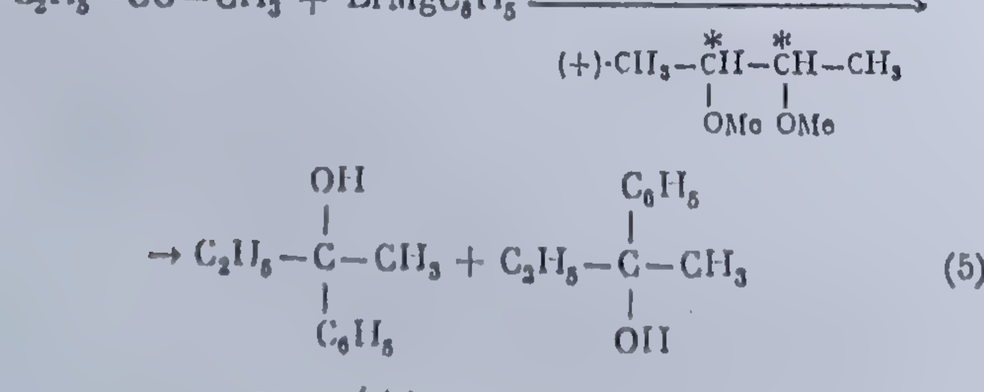
(3)

Pentru a realiza *sinteze asimetrice* care duc la obținerea unuia din e. în exces (sinteză asimetrică parțială), se utilizează fie reactanți chirali (4), fie solvenți chirali (5), fie catalizatori chirali (6), ca în exemplele menționate în continuare. Reducerea ciclohexilmetilcetonei cu alcoxid de aluminiu obținut din (+)-*S*-izopropilmetilcarbinol duce la obținerea în exces de 22% a unuia din e. (cel dextrogir):



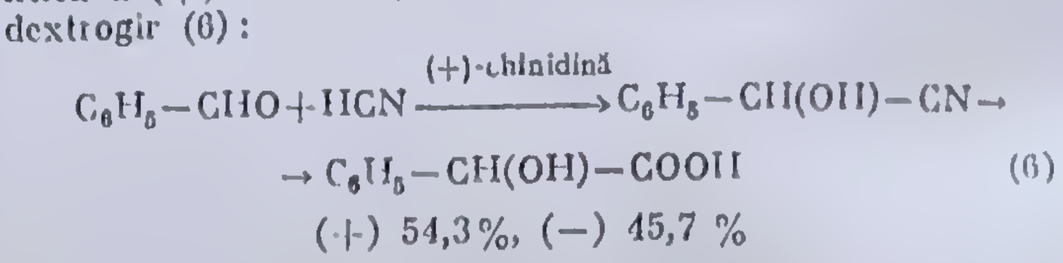
(4)

Utilizarea ca solvent chiral a (+)-2,3-dimetoxibutanului în reacția etilmetilcetonei cu bromură de fenilmagneziu (5), duce la obținerea în exces a e. dextrogir al 2-fenil-2-butanolului:



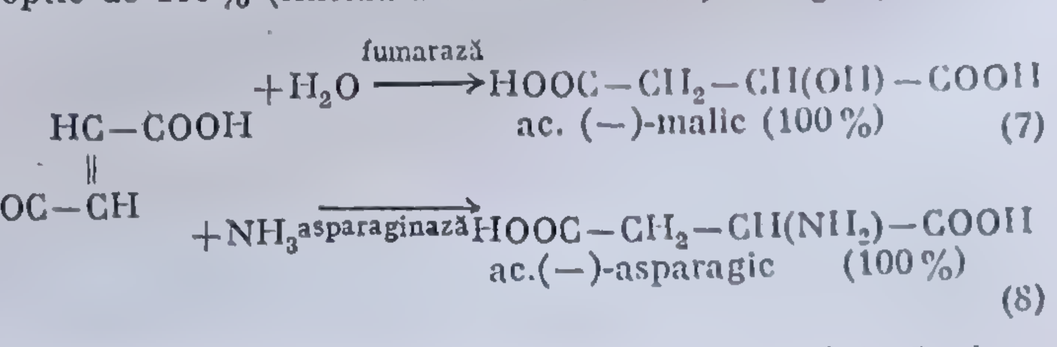
(5)

Reacția de adiție a acidului cianhidric la benzaldehidă, urmată de hidroliza la acid mandelic, efectuată în prezența catalitică a (+)-chinidinei, duce la obținerea unui exces al e. dextrogir (6):



(6)

În cazul în care reacția se efectuează în prezența enzimei oxinitrilază, sinteza este total asimetrică, obținându-se în exclusivitate e. levogir, ca urmare a unei reacții total enantioselective. În mod similar, reacția acidului fumaric cu apa (7) sau cu amoniacul (8) în prezența fumarazei, respectiv asparaginazei, duce la obținerea e. levogiri, cu un randament optic de 100% (sinteză asimetrică totală, biologică):



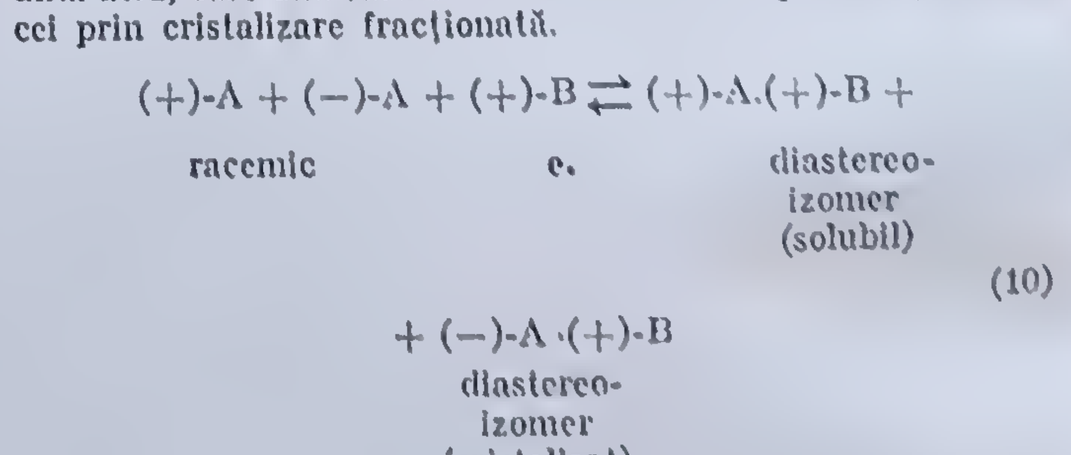
(7)

(8)

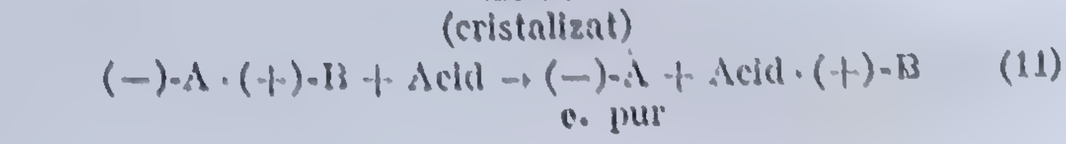
Puritatea optică, p, a unui e. rezultat dintr-o sinteză asimetrică (sau provenit din racemizarea parțială a unui e.) se definește ca raportul (9) dintre rotația specifică $[\alpha]$ măsurată pentru

$$p = \frac{[\alpha]}{[F]} \qquad (9)$$

amestecul respectiv și rotația specifică $[F]$ a e. pur. Puritatea optică a unui e. pur este $p = 1$, iar pentru un racemic, $p = 0$. Deoarece din sintezele chimice obișnuite, în care apar e. rezultă racemici, pentru a obține e. puri, este necesară scindarea (dedublarea, rezolvarea) racemicilor, adică separarea lor din amestecul racemic. Separarea mecanică a cristalelor este o variantă posibilă, dacă la cristalizarea racemicului din soluție are loc o scindare spontană a e. pe baza afinității reciproce mai mari a moleculelor cu aceeași configurație. Iau naștere astfel celule elementare care, în condiții favorabile de cristalizare, pot duce la obținerea de macrocristale. Dacă acestea prezintă forme enantiomorfe distinctibile vizual, ele pot fi separate mecanic. Pe această cale Pasteur (1848) a reușit să realizeze prima separare de e., din tartratul racemic de sodiu și amoniu. Metoda de separare mecanică a cristalelor e. este însă foarte greoaie, fiind în același timp aplicabilă doar într-un număr foarte restrâns de cazuri. Cea mai des utilizată cale de separare a e. este cea care recurge la transformarea lor în diastereoizomeri, care pe baza proprietăților fizice (de exemplu, solubilitate) și chimice diferite pot fi separați. Procesul de separare comportă în general trei etape: formarea diastereoizomerilor (10), separarea lor prin cristalizare (sau pe altă cale) și eliberarea e. din diastereoizomerul izolat (11). În cazul scindării unor acizi sau baze racemice, se recurge la unul din e. unei baze, respectiv unui acid, care dau săruri diastereoizomere separabile, de obicei prin cristalizare fracționată.



(10)



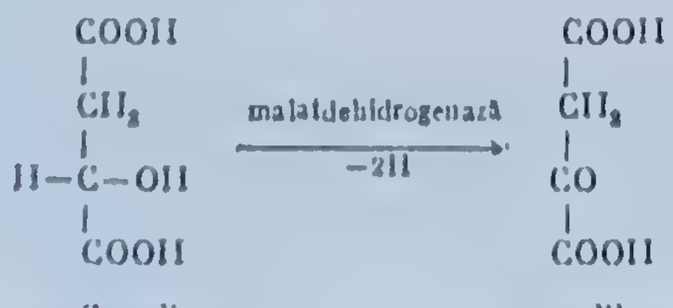
(11)

Pentru separarea acizilor se utilizează de obicei e. ai alcaloizilor ca stricnina, brucina, chinina, morfina, efedrina etc., iar pentru separarea bazelor, acizi ca acidul (+)-tartric, (−)-malic, (−)-camfor-10-sulfonic, (+)-3-bromo-camfor-10-sulfonic etc. Separarea cromatografică pe coloană cu umplutură (adsorbant) optic activă (*N*-(2-naftil)alanină, ciclodextrine, esteri ai celulozei etc.) este tot o variantă a dedublării prin formare de diastereoizomeri, deoarece racemicul formează cu adsorbantul adsorbați diastereoizomeri. Se mai pot realiza separări de e. prin intermediul formării complecșilor moleculari cristalini diastereoizomeri de tip EDA (electronodonor-acceptori) sau cu ajutorul combinațiilor de incluziune (clatrați). Metoda biochimică poate fi utilizată recurgîndu-se la acțiunea unor bacterii, mucegaiuri, drojdii, care, cultivate într-un mediu de cultură conținînd soluția unui racemic, distrug prin metabolizare un singur e., celălalt rămînînd nealterat în soluția din care se poate separa. Mucegaiul *Penicillium glaucum*, cultivat într-o soluție de tartrat de amoniu racemic, consumă doar e. (+), celălalt putînd fi izolat din soluție în stare pură, prin cristalizare. Proprietățile fizice (puncte de fierbere și topire, indice de refracție, solubilitate, spectre de masă, IR, UV, RMN etc.) și chimice ale e. sînt identice, cu excepția celor care se manifestă în condiții chirale, și dintre acestea se are de obicei în vedere proprietatea lor de a roti planul luminii plan polarizate spre dreapta sau spre stînga, cu același număr de grade. Unghiul de rotație măsurat cu ajutorul *polarimetrului* este utilizat pentru determinarea sensului și mărimii *rotației specifice* $[\alpha]$ caracteristice pentru un e., cu ajutorul relației (12), în care l este lungimea stratului de soluție (a cuvei) străbătut de

$$[\alpha]_{(D)}^{t_0} = \frac{\alpha}{l.c} \qquad (12)$$

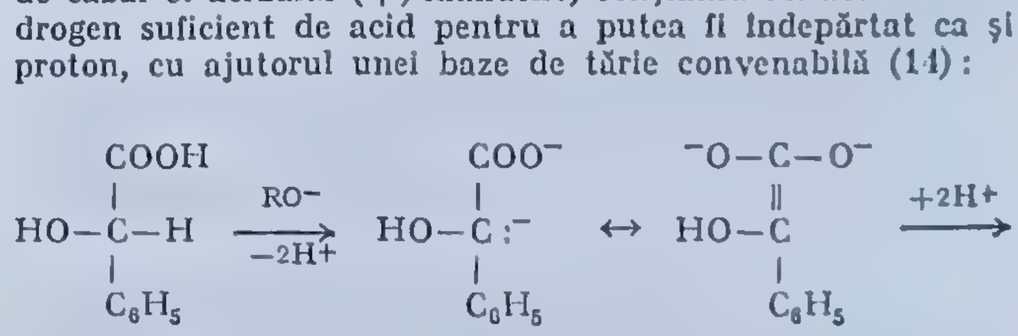
lumina plan polarizată, iar c este concentrația substanței, exprimată în g/100 ml soluție. Determinările se efectuează de obicei la temperatura $t_0 = 25°C$ utilizînd lungimea de undă a liniei D a sodiului ($\lambda = 589{,}3$ nm). În ciuda faptului că, în mod normal, diferențieri cît de mici între liganzii atașați unui atom de carbon asimetric duc la apariția activității optice, s-au semnalat și cazuri (foarte rare) în care nu a putut fi pusă în evidență rotația planului luminii plan polarizate cu ajutorul polarimetrului, deși s-au efectuat încercări la diverse lungimi de undă. Este vorba de cazul concret al 7-etil-7-propilundecanului (butil-etil-hexil-propilmetanul), la care diferențierile între liganzi sînt foarte mici. În prezența unor factori chirali și alte proprietăți fizice ale e. pot fi diferite: punctul de topire în prezența unui compus chiral, solubilitatea în cazul solvatării într-un solvent chiral, comportarea cromatografică în prezența unor faze staționare chirale, spectrele RMN în solvenți chirali etc.

Proprietățile chimice ale e. pot fi și ele diferite, dar numai în reacția cu un reactant chiral sau în prezența unui solvent sau catalizator chiral. Enzimele, de exemplu, prin excelență specii chirale, diferențiază net e. în reacțiile la care participă. Astfel, de exemplu, are loc oxidarea enantiospecifică în prezența malatdehidrogenazei (enzimă din mușchiul cardiac), care acționează doar asupra e. *S* al acidului malic, pe care îl transformă în acid oxalilacetic (13):

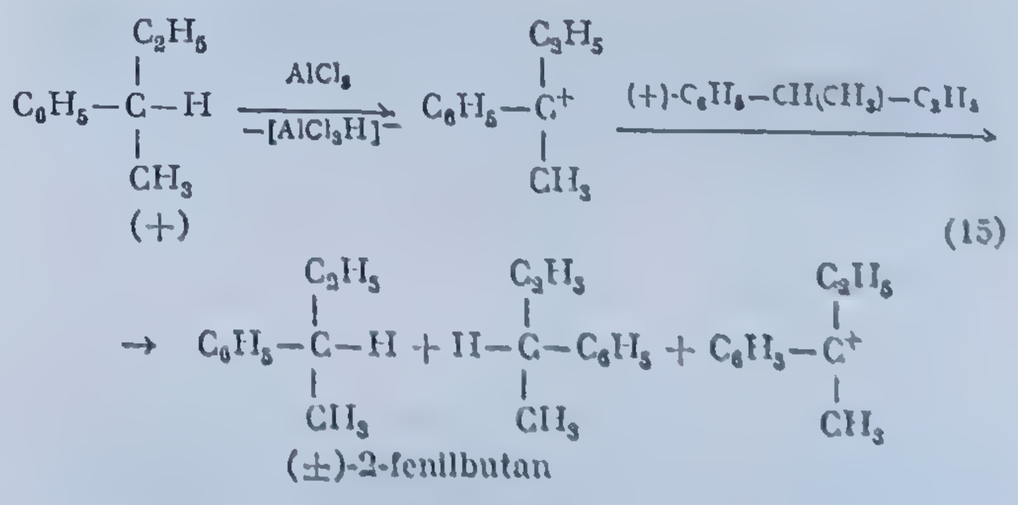


ac. *S*-malic — ac. oxalilacetic (13)

Cu mare probabilitate receptorii olfactivi și gustativi conțin elemente chirale, care permit diferențierea unor e. după miros (e. carvonei) sau după gust (unul din e. asparaginei este dulce, celălalt amar). Proprietățile fiziologice ale e. pot fi mult sau chiar total diferite: (−)-nicotina naturală este mult mai toxică decît (+)-nicotina de sinteză, doar (−)-morfina naturală are proprietățile drogului cunoscut, doar e. (−)-treo-2-dicloroacetamido-1-*p*-nitro-fenil-1,3-propandiolul are proprietățile terapeutice ale medicamentului cunoscut sub numele de cloramfenicol. În cazul talidomidei, utilizată ca tranchilizant sub forma racemicului, s-a dovedit ulterior că doar e. *S* este răspunzător de efectul teratogen al drogului. Una dintre cele mai importante proprietăți chimice ale e. este racemizarea lor prin transformarea e. dextrogir în cel levogir, sau invers. Viteza cu care au loc racemizările poate fi măsurată prin timpul de înjumătățire, adică timpul în care jumătate din moleculele unui e. se racemizează. În principiu, schimbarea configurației unui e. trebuie să aibă loc prin ruperea unei legături și reformarea alteia, astfel încît doi liganzi atașați centrului chiral să-și schimbe între ei locul. Racemizarea prin formare de anioni poate fi exemplificată de cazul e. acidului (+)-mandelic, conținînd un atom de hidrogen suficient de acid pentru a putea fi îndepărtat ca și proton, cu ajutorul unei baze de tărie convenabilă (14):

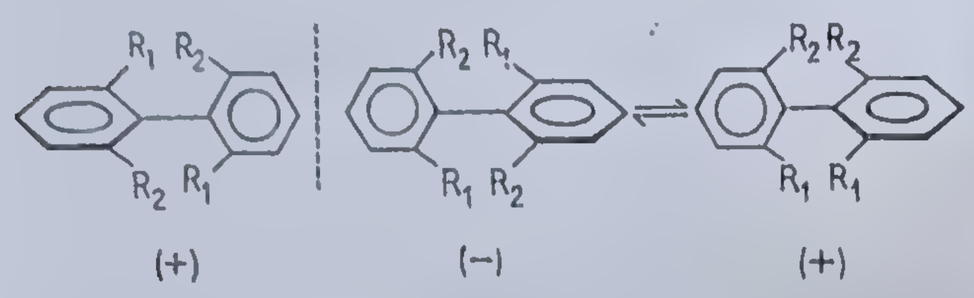


Racemizarea prin formare de cationi poate avea loc în cazul reacției e. (+)-2-fenilbutanului în prezența unui acid Lewis ca $AlCl_3$ (15):



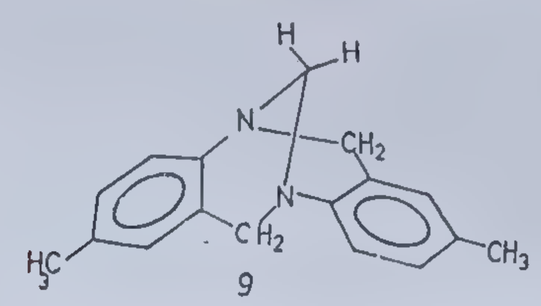
Racemizarea prin formarea de radicali, pe cale termică, poate avea loc în cazul unui derivat halogenat terțiar (16):

Un caz particular de racemizare este cel care se poate petrece fără ruperea legăturilor covalente, prin rotirea în jurul legăturii σ care leagă cele două nuclee benzenice din molecula unui atropizomer de tipul bifenililor 2,2′, 6,6′-tetrasubstituiți (17):

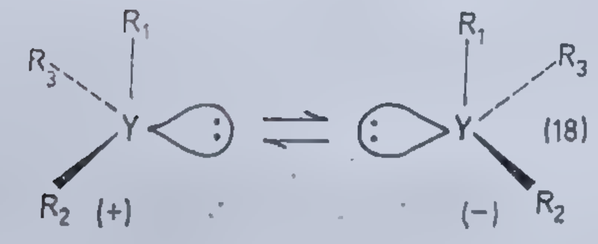


(+) (−) (+) (17)

Cei doi e., deci izomeri configuraționali, sînt în acest caz deosebit, în același timp și izomeri conformaționali. Stabilitatea e. de acest fel depinde de natura (volumul) substituenților și de temperatură, factori care determină înălțimea barierei energetice care separă între ei e. Un caz similar este și cel al e. cu chiralitate planară, care se pot racemiza tot prin rotație în jurul unor legături σ. Cazul e. de tipul $YR_1R_2R_3$, în care Y = N include aminele terțiare $NR_1R_2R_3$ care nu pot fi separate în e. datorită inversiei piramidale a atomului de azot. Bariera energetică ce separă cei doi *invertomeri* în cadrul echilibrului (18) este prea joasă. Separarea în e. a reușit în cazul bazei Tröger (9) la care inversia nu mai poate avea loc datorită rigidizării moleculei.

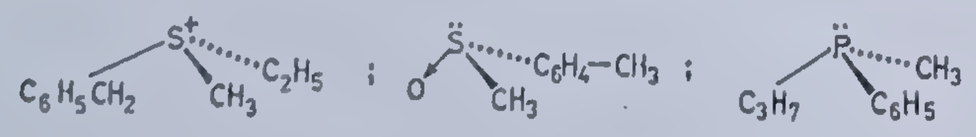


9



(18)

Dacă Y este un atom din perioada a treia sau mai mare (S, P, As), bariera energetică (entalpia liberă de activare $\Delta G^{\neq}$) este suficient de ridicată pentru a permite separarea în e. a cătionului sulfoniu *10*, a sulfoxidului *11* sau a fosfinei *12* :



10 *11* *12*

$\Delta G^{\neq}$ = 111,2 kJ/mol $\Delta G^{\neq}$ = 180 kJ/mol $\Delta G^{\neq}$ = 134,2 kJ/mol

V. *Activitate optică, Chiralitate, Configurație, Racemizare, Sinteză asimetrică, Stereochimie*
Sin. *Antipozi optici*

Bibl.: Bähr, W., Theobald, H., *Organische Stereochimie; Betriffe und Definitionen*, Springer Verlag, Berlin, 1973; Badea, F., Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Științifică, București, 1974; Kagan, H., *Organic stereochemistry*, Edward Arnold Ltd., London, 1970; Nogradi, M., *Stereochemistry Basic concepts and applications*, Pergamon Press, 1981; Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.

ENANTIOMORFIE, proprietate a unor substanțe de a cristaliza în două forme, dintre care una este identică cu imaginea celeilalte într-o oglindă plană. Astfel de substanțe sînt *optic active* și ele se deosebesc după comportarea lor față de lumina polarizată. Cele care au proprietatea de a roti planul de vibrație al luminii polarizate spre dreapta se numesc *dextrogire* și se notează cu + sau *d*, iar cele care-l rotesc spre stînga se numesc *levogire* și se notează cu − sau *l*. Substanțele *enantiomorfe*, puternic optic active, sînt substanțe cu molecule sau structuri asimetrice, lipsite de orice element de simetrie (ax, centru, plan), iar, în cazul compușilor coordinativi, și cele care conțin un ligand optic activ în sfera de coordinare. Structurile lor nu sînt superpozabile și ele se comportă una față de alta ca un obiect și imaginea sa în oglindă. Ele au proprietăți fizice și chimice riguros identice, în afară de puterea rotatorie. Dintre substanțele optic active cunoscute, cele mai numeroase sînt de natură organică cu mare importanță biologică, cum sînt zaharurile, proteinele, unele hidrocarburi etc. Un bun exemplu de asimetrie moleculară datorată unui atom de carbon de care sînt legați patru atomi sau grupe de atomi îl oferă acidul fluoroclorobromoacetic (FClBrC—COOH), care formează doi izomeri optici, denumiți și *antipozi optici* sau *enantiomeri* (fig. 1). Un amestec

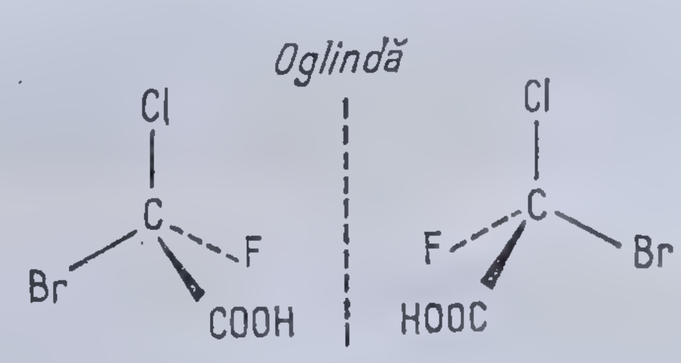


Fig. 1. Antipozii optici ai acidului fluoroclorobromoacetic.

de părți egale de enantiomer dextrogir și levogir este optic inactiv și se numește *racemic*. Dintre substanțele anorganice, un exemplu excelent îl constituie cuarțul. Substanță optic activă, cuarțul prezintă două varietăți de cristale asimetrice care rotesc planul luminii polarizate spre dreapta sau spre stînga. Cristalele celor două varietăți se recunosc și după poziția unde apar mici fețe trapezoidale (fig. 2). În chimia

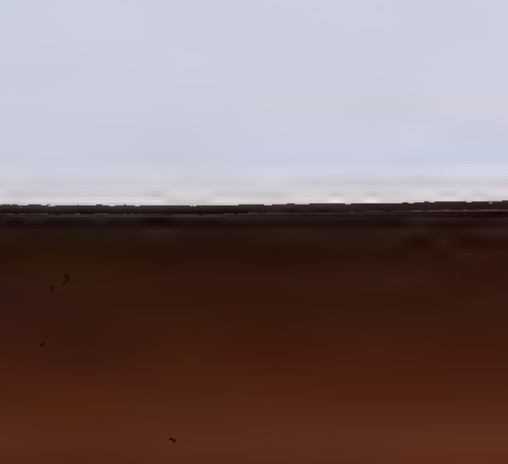


Fig. 2. Cristale de cuarț levogir și dextrogir.

coordinativă este bine cunoscută izomeria optică datorată asimetriei moleculare în cazul complecșilor octaedrici mononucleari omogeni sau mești ca liganzi bidentați neutri de tip diamină (en, phen, dpy) sau anionici ($C_2O_4^{2-}$, acac, Hdmg$^-$), care formează antipozi optici. De exemplu, $[Co(en)_3]^{3+}$ (fig. 3) și *cis*-$[CoCl(NH_3)(en)_2]X_2$ (fig. 4).
Sin. *Enantiomorfism*

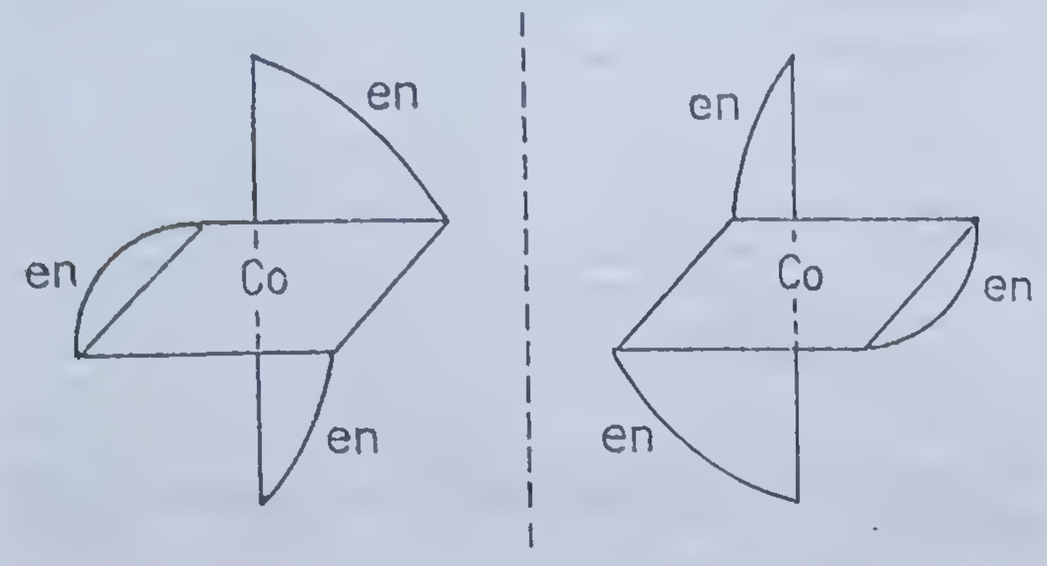


Fig. 3. Izomerii optici ai ionului complex $[Co(en)_3]^{3+}$.

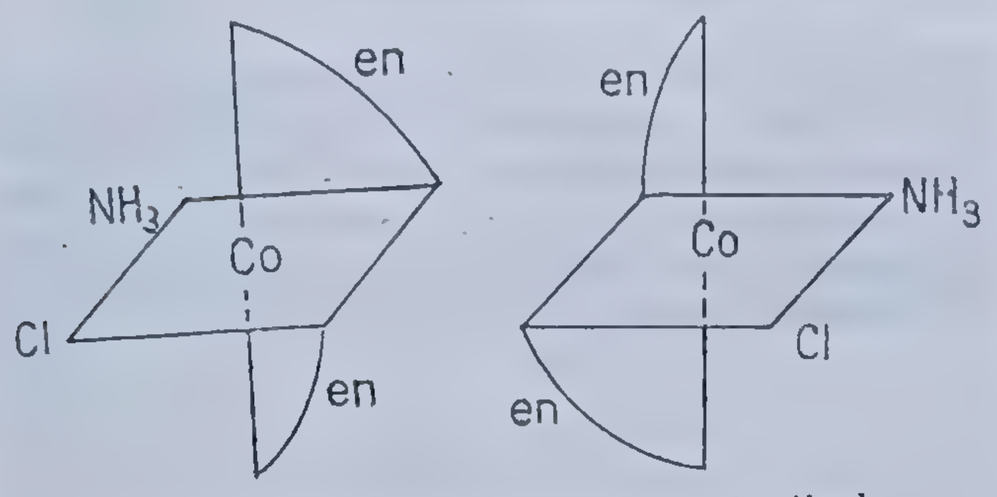


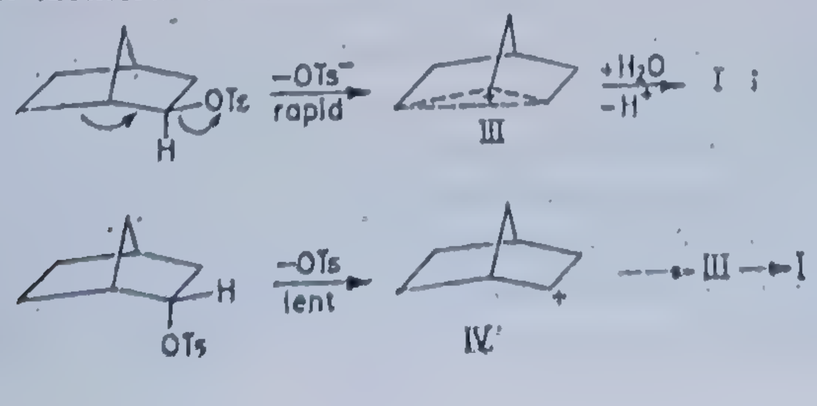
Fig. 4. Structurile enantiomerilor de tipul *cis*-$[CoCl(NH_3)(en)_2]X_2$.

Bibl.: Neniţescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979; Marcu, Gh., *Chimia compuşilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1984.

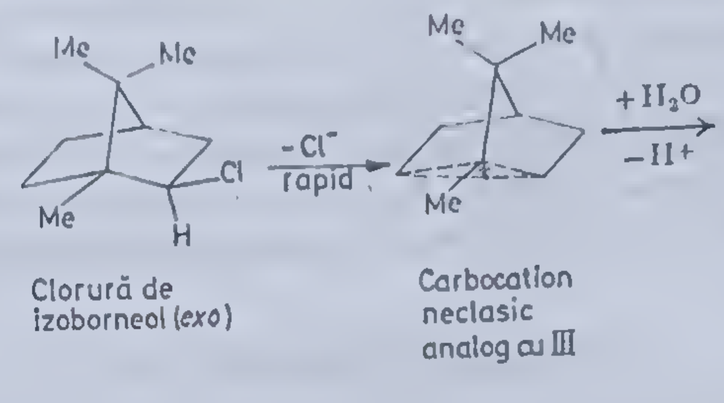
ENANTIOMORFISM v. ENANTIOMORFIE

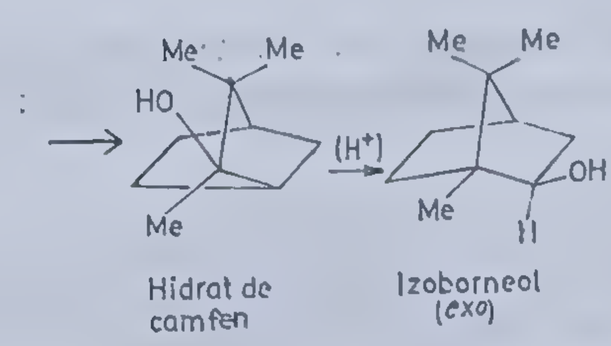
ENDO, prefix derivat din grecescul *endon* (înăuntru). În diferenţierea stereoizomerilor compuşilor policiclici cu punte, izomerul **e.** este cel mai împiedicat steric, având grupa funcţională respectivă orientată spre puntea cu numărul mai mare de atomi. Astfel, în cazul derivaţilor de biciclo[2.2.1] heptan (norbornan) se deosebesc doi stereoizomeri ai norbornan-2-olului: **e.** (în care grupa hidroxi este orientată spre puntea cu două grupe CH_2), şi *exo*, în care grupa hidroxi este orientată spre puntea cu o grupă CH_2:

Derivaţii funcţionali (de exemplu *p*-toluensulfonaţii, Ts = $= H_3C-C_6H_4-SO_2-$) ai celor doi alcooli menţionaţi suferă solvolize *SN*1 (de exemplu cu acetaţi sau hidroxizi alcalini) cu viteze net diferite din cauza efectelor sterice care permit prin asistenţă anchimerică formarea uşoară a ionului neclasic III din izomerul *exo*:

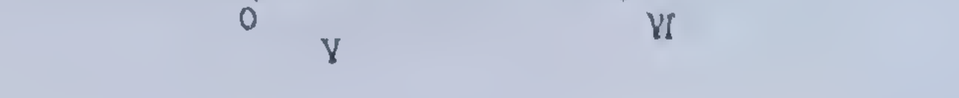


Izomerul **e.** reacţionează în aceleaşi condiţii de cîteva sute de ori mai lent, formînd ionul clasic IV care se izomerizează în mare parte la ionul neclasic III; produşi finali sînt tot derivaţi *exo*, mai puţin împiedicaţi steric. În răşina coniferelor se găsesc sesquiterpeni naturali, cu acelaşi schelet biciclo [2.2.1] heptanic, al căror derivaţi dau reacţii analoage:





Astfel, borneolul (**e.**) şi izoborneolul (*exo*) dau ambii camfor la transformarea grupei CHOH în grupă cetonică. Derivaţii izoborneolului (*exo*) solvolizează *SN*1 de 10 000 ori mai rapid decît ai borneolului fiindcă acesta din urmă (**e.**) nu beneficiază de asistenţă anchimerică pentru formarea ionului neclasic, de aceea formează întîi un ion clasic de tip IV. În reacţia Diels-Alder de cicloadiţie /4+2/ între două molecule de ciclopentadienă, aceşti doi chimişti au observat că în control cinetic predomină izomerul **e.** al dimerului:



Cicloadiţia ciclopentadienei cu anhidrida maleică duce în mod stereospecific la aductul **e.** (în control cinetic) în reacţia cu ciclopentadiena:

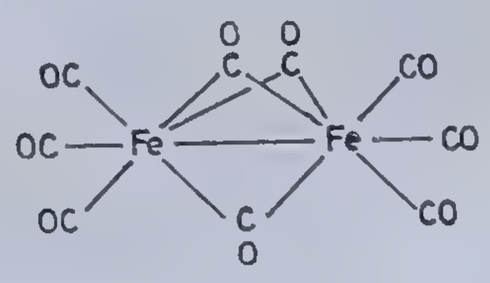
S-a formulat astfel de către O. Diels şi K. Alder *regula* **e.** a cicloadiţiilor în sintezele dien. Această regulă şi-a găsit justificarea prin faptul că doar în starea de tranziţie V pentru aductul **e.** apar întrepătrunderi între orbitalii π ai dublelor

legături C=C din dienă şi cei ai grupelor carbonil din dienofilă; în adevăr, în starea de tranziţie V orbitalii respectivi sînt apropiaţi în spaţiu, în timp ce starea de tranziţie VI pentru un ipotetic aduct *exo* are aceşti orbitali îndepărtaţi în spaţiu.

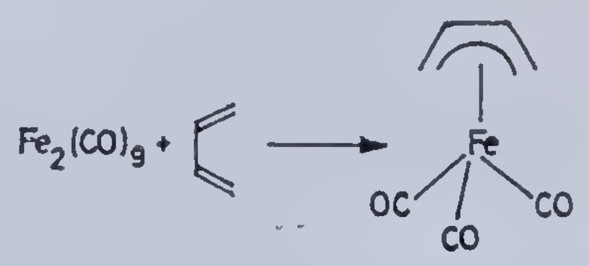
ENEACARBONILI, compuşi metal-carbonilici de compoziţie $M_2(CO)_9$ (raport 2 : 9 între metal şi monoxid de carbon), în care M = Fe, Ru, Os (v. şi *Carbonili metalici*). **E.** de fier, $Fe_2(CO)_9$, se prepară prin iradierea cu lumină ultravioletă a pentacarbonilului de fier, în acid acetic glacial, cînd precipită $Fe_2(CO)_9$ sub formă de plăcuţe fine de culoare aurie:

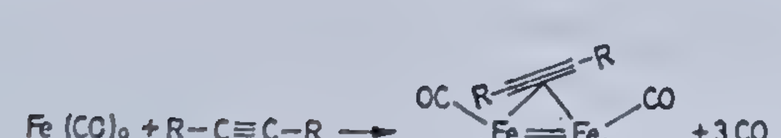
$$2\ Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

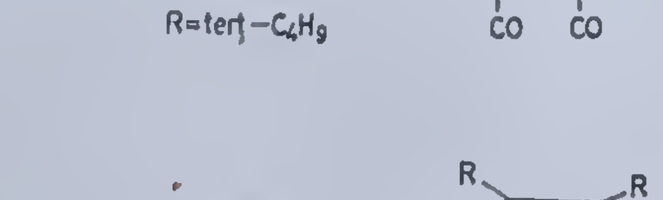
Structura moleculei $Fe_2(CO)_9$ a fost determinată prin difracţie de raze X; conţine o legătură directă Fe—Fe şi trei punţi carbonilice:



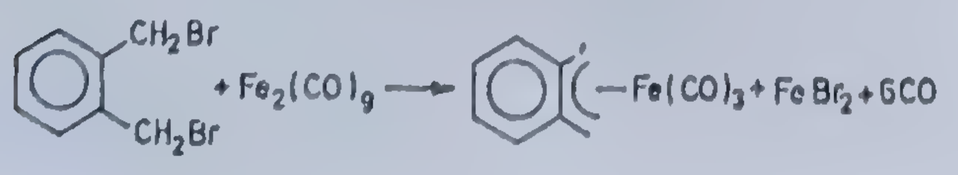
E. de fier este o substanţă reactivă care la uşoară încălzire sau iradiere UV reacţionează cu olefinele, cicloolefinele şi acetilenele sau alte molecule nesaturate, putînd servi ca sursă de grupări $Fe(CO)_3$ coordinate la un fragment organic:



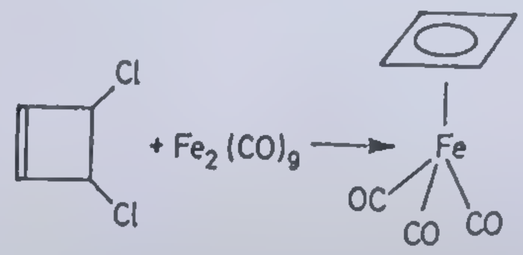




Reacţionează cu derivaţii organici halogenaţi cu eliminarea halogenului şi formarea de complecşi π:



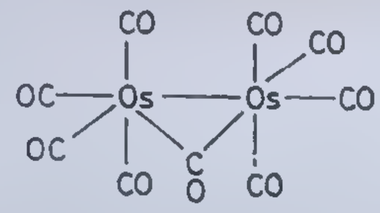
Reactivitatea **e.** de fier a fost exploatată în prima sinteză a unui complex al ciclobutadienei:



Reacţionează cu soluţiile alcoolice de alcalii formînd un anion dinuclear:

$$Fe_2(CO)_9 + 4OH^- \rightarrow Fe_2(CO)_8^{2-} + 2H_2O + CO_3^{2-}$$

E. de ruteniu şi osmiu sînt mult mai puţin stabili şi se prepară prin iradierea cu lumină ultravioletă a pentacarbonililor corespunzători $M(CO)_5$ (M = Ru, Os) la −40°C. Numai structura moleculară a **e.** de osmiu a fost determinată prin metoda roentgenografică, stabilindu-se că este diferită de cea a **e.** de fier şi conţine o singură punte carbonilică:



Ambii compuşi se descompun uşor (la temperatura camerei) cu formarea carbonililor trinucleari $M_3(CO)_{12}$ (M = Ru, Os). Reacţiile **e.** de ruteniu şi osmiu au fost foarte puţin cercetate.

Bibl.: Haiduc, I., *Chimia compuşilor metalorganici*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974; Haiduc, I., Zuckerman, J. J., *Basic Organometallic Chemistry* W. de Gruyter Verlag, Berlin, 1985.

ENERGIE, capacitatea de a efectua un lucru mecanic, electric sau de a schimba căldură. **E.** poate fi stocată într-un sistem sau poate trece de la un sistem la altul sub formă de căldură sau lucru. Prin sistem, în termodinamică, se înţelege un ansamblu de corpuri izolat, imaginar sau real, de restul corpurilor numit mediu. **E.** conţinută de un sistem este o proprietate a sistemului şi este numită **e.** internă, pentru a o distinge de **e.** care poate fi asociată sistemului, dar nu este o proprietate a lui; de exemplu, **e.** cinetică datorată mişcării întregului sistem faţă de mediu, sau **e.** potenţială a sistemului datorată poziţiei într-un cîmp gravitaţional, electric sau magnetic. Conţinutul de **e.** sau **e.** internă se datoreşte configuraţiei particulelor din care este alcătuit sistemul, mişcărilor şi interacţiunilor dintre acestea. Dacă sistemul suferă o transformare dintr-o stare în alta, variaţia de **e.** internă nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ci depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului (v. *Energie internă*; *Principiile termodinamicii*). **E.** este deseori clasificată ca: „potenţială", „cinetică", „mecanică", „chimică", „electrică",

„atomică" etc. O astfel de clasificare produce uneori confuzii, dar termenii sînt de uz curent şi se folosesc frecvent. Astfel e. potenţială este e. datorată poziţiei, de exemplu poziţiei unui sistem sau a unui corp într-un cîmp gravitaţional, magnetic sau electric. Ridicarea unui corp de la suprafaţa pămîntului necesită un lucru, e. corespunzătoare acestui lucru este conţinută de corp ca e. potenţială, capabilă de a fi cedată ca lucru, dacă corpul cade spre pămînt. E. potenţială poate fi „internă", dacă se referă la poziţia particulelor, moleculelor, atomilor electronilor din care este compus un sistem. Forţele de atracţie între molecule, schimbarea distanţelor între ele aduc schimbări ale e. potenţiale analoage cu cele care au loc la schimbările de poziţie ale sistemului în cîmpul gravitaţional. Ca şi alte forme de e. ea nu are valoare absolută ci relativă, depinzînd de o poziţie dată. E. cinetică este e. asociată mişcărilor particulelor, corpurilor, ansamblelor de corpuri faţă de alte particule, corpuri alese ca stare de referinţă. Ea este definită cantitativ prin ecuaţia $E = 1/2\ mu^2$, în care m este masa şi u — viteza relativă. Orice e. care nu este cinetică se presupune a fi potenţială. E. cinetică se poate referi la mişcarea unor particule ca molecule, atomi etc. sau la mişcarea unor corpuri, ansambluri de corpuri. E., cinetică sau potenţială, asociată unor mase mari (în comparaţie cu moleculele, atomii etc.) este în general e. mecanică. E. asociată mişcărilor sau poziţiilor moleculelor, atomilor este numită frecvent „e. termică". E. asociată unei tensiuni electromotoare (t.e.m.) este numită e. electrică. Cînd variaţia de e. se datoreşte unor transformări chimice, convenţional se vorbeşte de o e. chimică. E. atomică este o formă de e. potenţială care se poate datora forţelor de interacţiune între particulele elementare din interiorul moleculelor sau, după cum se spune, se poate datora conversiei materiei în e. Faţă de toate celelalte forme de e., e. atomică este uriaşă. E. se transformă dintr-o formă în alta, conform legii conservării e., în proporţii riguros echivalente. La începutul secolului s-a arătat că este posibilă transformarea masei în e. şi invers. Ecuaţia lui Einstein (1905) permite calcularea e. E. asociată unei transformări de masă m, $E = mc^2$, în care c este viteza luminii. Conceptele de masă şi e. apar ca două aspecte ale unei unice mărimi care se conservă şi care poate fi numită masă — e. Cele două legi, folosite separat, legea conservării masei şi legea conservării e. sînt acum combinate în una singură, legea conservării masei şi e. În epoca actuală de creştere a necesarului de e. şi de micşorare a resurselor, problema transformării e. este de mare importanţă practică. Randamentul de transformare a e. calorice obţinută prin arderea cărbunelui în e. vaporilor de apă şi apoi de transformare în e. electrică (randamentul unei centrale termice) este de aproximativ 40%. Randamentul termic general al unei centrale nucleare este de aproximativ 30%. Restul de e. ce nu poate fi transformată în e. electrică se pierde şi trebuie îndepărtată (de obicei folosind apa din rîuri, lacuri). Se caută noi surse de e. cu randament mai mare de transformare. E. solară captată cu oglinzi şi folosită pentru a produce aburi sau transformată direct în e. electrică (randament teoretic de 100%), utilizarea gradientului de temperatură din mări şi oceane sînt cîteva exemple din cercetările actuale privind transformarea e.

ENERGIE A REŢELEI CRISTALINE, căldură de formare a unui *mol* de substanţă în stare cristalină din părţile sale componente. E. r.c. este egală cu diferenţa între energia potenţială a sistemului de particule (atomi, ioni, molecule) în reţeaua corpului solid şi cea a particulelor respective aflate la distanţă infinită, la temperatura de zero absolut. Depinzînd extrem de puţin de temperatură, e. r. c. se referă la condiţiile termodinamice standard (25°C). Determinarea experimentală a e. r. c. s-a făcut în urma studiilor privind tensiunea de vapori a substanţelor solide, variaţia echilibrului respectiv cu temperatura şi căldura de sublimare, iar pe cale teoretică s-a utilizat ciclul Born-Haber, calculul pe modele etc. (v. şi *Cristale*).

ENERGIE DE ABSORBŢIE v. ABSORBŢIE

ENERGIE DE ACTIVARE, barieră de energie care trebuie învinsă pentru ca moleculele unui sistem chimic să sufere o anumită transformare chimică. Existenţa acestei bariere a fost dedusă iniţial empiric, reprezentîndu-se logaritmul constantelor de viteză observate la temperaturi diferite, funcţie de reciproca temperaturii absolute (Arrhenius, 1889). Ecuaţia dreptei (1):

$$\log k = a + \frac{b}{T}, \quad \text{unde } a, b \text{ sînt constante, iar } T \text{ — temperatura absolută,} \tag{1}$$

a fost rescrisă cu ln (2):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{2}$$

de unde:

$$k = A\, e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{3}$$

în care E este energia de activare iar R — constanta gazelor. **E. de a.** se determină grafic, din date cinetice obţinute la 3—4 temperaturi diferite, distanţate între ele cu cel puţin cca 10°C (fig. 1). Din panta dreptei obţinute, se calculează valoarea **e. de a.**

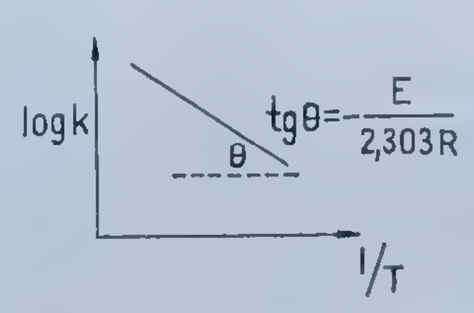


Fig. 1. Determinarea grafică a energiei de activare.

În caz că nu sînt posibile mai multe determinări la temperaturi diferite, **e. de a.** E se poate calcula şi din datele obţinute numai la două temperaturi diferite, conform relaţiei (4):

$$E = \frac{2{,}303\, R\, T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{k_1}{k_2} \tag{4}$$

în care k_1 este constanta de viteză determinată la temperatura absolută T_1, k_2 — constanta de viteză observată la T_2 ($T_1 > T_2$). **E. de a.** determinată astfel este mai puţin precisă. Totuşi, cunoscîndu-se **e. de a.**, relaţia (4) se aplică frecvent în extrapolarea valorilor constantelor de viteză determinate la anumite temperaturi la valoarea (probabilă) a acestora la o altă temperatură la care măsurătorile nu s-au făcut sau nu se pot face (de exemplu, extrapolarea constantei de viteză observate la 100°C, la care viteza de reacţie se măsoară cu uşurinţă, la 25°C, la care reacţia este mult prea lentă pentru a fi măsurată). Asemenea extrapolări sînt necesare pentru studiile de reactivitate chimică, compararea reactivităţilor diverşilor membri a unei serii de compuşi chimici trebuind fi făcută întotdeauna la aceeaşi temperatură. Folosind metode de mecanică cuantică şi mecanică statistică (F. London, 1929; M. Polanyi, 1935; H. Eyring, 1935), se poate deduce o ecuaţie similară ecuaţiei lui Arrhenius (3):

$$k = \frac{kT}{h}\, e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}} \tag{5}$$

în care k este constanta de viteză, k — constanta lui Boltzmann $\left(k = \frac{R}{N} = 1{,}38054 \cdot 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\right)$; h — constanta lui Planck ($6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ erg·s sau $6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ J·s), R — constanta gazului perfect ($8{,}3143\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\Delta G^{\neq}$ — entalpia liberă de activare. Cum însă entalpia liberă de activare este legată de entalpia de activare $\Delta H^{\neq}$ și entropia de activare $\Delta S^{\neq}$ prin relația (6):

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}, \qquad (6)$$

ecuația (5) mai poate fi scrisă și astfel:

$$k = \frac{\mathrm{k}T}{h} \mathrm{e}^{\Delta S^{\neq}/R} \mathrm{e}^{-\Delta H^{\neq}/RT} \qquad (7)$$

Prin compararea relațiilor (7) și (3) se deduce:

$$E = \Delta H^{\neq} + RT \qquad (8)$$

$$A = \frac{\mathrm{k}T}{h} \mathrm{e}^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad (9)$$

În locul parametrilor Arrhenius, factorul preexponențial A și **e. de a.** E, se recomandă astăzi utilizarea parametrilor Eyring, entalpia de activare $\Delta H^{\neq}$ și entropia de activare, $\Delta S^{\neq}$, cu semnificație fizică, și care în anumite cazuri pot fi apreciate teoretic. Totuși, la temperaturi mici, care intervin în cele mai multe reacții ale chimiei organice, termenul RT este mic în comparație cu $\Delta H^{\neq}$, astfel că se poate utiliza valoarea **e. de a.** (E) din datele mai vechi publicate. Cu cît **e. de a.** E (respectiv entalpia de activare $\Delta H^{\neq}$) este mai mică, cu atît reacția decurge cu viteză mai mare. O **e. de a.** mare indică o variație mare a constantelor de viteză (deci a vitezei de reacție) cu temperatura, în timp ce o valoare scăzută corespunde unei variații moderate cu creșterea temperaturii. Nu trebuie uitat însă că ceea ce determină mărimea constantei de viteză este entalpia liberă de reacție $\Delta G^{\neq}$, o entalpie de activare mare putînd fi compensată de o entropie de activare favorabilă (mare).

ENERGIE DE ADEZIUNE v. **COEFICIENT DE ETALARE**

ENERGIE DE ADSORBȚIE v. **ADSORBȚIE**

ENERGIE DE DISOCIERE, valoare medie a energiei minime necesare ruperii unei anumite legături chimice dintre doi atomi, raportată la un mol de substanță. La moleculele diatomice simple, **e. de d.** coincide, evident, cu energia de legătură și are o semnificație teoretică riguroasă; la moleculele poliatomice, **e. de d.** în stare fundamentală este egală cu energia legăturii chimice concrete respective (numită uneori și „tăria" legăturii), dar poate diferi substanțial de energia de legătură pentru doi atomi din speciile date, așa cum figurează ca în tabelele uzuale. Astfel, de exemplu în cazul formării (prin disociere homolitică) a radicalilor derivați de la propan:

$$\mathrm{H}\cdot + \cdot\mathrm{H_2C{-}CH_2{-}CH_3} \leftarrow \mathrm{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow \mathrm{CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3} + \mathrm{H}\cdot$$

este evident că energiile necesare realizării celor două procese nu sînt egale între ele și nici cu energia ce se degajă la formarea unei legături C—H din atomi în stare gazoasă. Aceste diferențe provin din natura orbitalilor atomici și moleculari implicați și într-un anumit sens **e. de d.** oferă informații mai direct utile în estimarea energeticii unui proces chimic dat decît energiile de legătură în general. Pe ansamblul moleculei însă, suma **e. de d.** succesive ale legăturilor este egală cu suma energiilor de legătură ce compun molecula. În spectroscopia moleculară legătura chimică este privită drept un oscilator cuantic și se constată convergența nivelelor de energie pe măsura creșterii acesteia, atingîndu-se în cele din urmă o limită după care apare spectrul continuu. Acest fenomen permite determinarea exactă a **e. de d.** după relația:

$$E_{\mathrm{D}} = h\nu_{\max} - E_e$$

unde $\nu_{\max}$ reprezintă frecvența limită (la care apare spectrul continuu) iar E_e redă cantitatea de energie stocată în atomii liberi (rezultați prin disociere), în principal sub formă de energie de excitare electronică; de altfel, nici nu este posibilă disocierea moleculei fără excitarea electronică (ce modifică adecvat distanțele medii internucleare), după cum rezultă din considerente decurgînd din principiul lui Franck și Condon. **E. de d.** poate servi la caracterizarea energiei reale a moleculei, greu de calculat sau determinat în mod riguros. Una dintre metodele semiempirice utilizate în acest sens pleacă de la postulatul potrivit căruia media aritmetică a **e. de d.** a două perechi de atomi diferiți este aproximativ egală cu energia legăturii covalente dintre cele două specii de atomi:

$$E_{\mathrm{leg}}(\mathrm{X-Y}) = \frac{1}{2}\left[E_{\mathrm{D}}(\mathrm{X-X}) + E_{\mathrm{D}}(\mathrm{Y-Y})\right]$$

Din punct de vedere fizic **e. de d.** corespunde minimului energiei potențiale a sistemului format din atomii X și Y, energie a cărei dependență de distanța internucleară este dată de curba lui Morse:

$$E_{(r)} = E_{\mathrm{D}}\left[\mathrm{e}^{-2a(r-r_0)} - 2\mathrm{e}^{-a(r-r_0)}\right]$$

unde r_0 este distanța de echilibru iar a — un parametru caracteristic sistemului. Această relație pune în lumină rolul jucat de **e. de d.** în studiul cantitativ al structurilor moleculare. În tabelul 1 se redau cîteva **e. de d.** la 298 K, în $\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ (v. și *Energie de excitare*; *Energie de legătură*).

Tabelul 1

Energii de disociere a cîtorva legături chimice

Legătura	Energia de disociere	Legătura	Energia de disociere
$\mathrm{HO{-}H}$	498	$\mathrm{H_2N{-}NH_2}$	243
$\mathrm{CH_3CO_2{-}H}$	469	$\mathrm{H_2N{-}H}$	431
$\mathrm{CH_3O{-}H}$	427	$\mathrm{N{\equiv}N}$	946
$\mathrm{C_6H_5O{-}H}$	356	$\mathrm{HC{\equiv}CH}$	962
		$\mathrm{HC{\equiv}N}$	937
$\mathrm{H_3C{-}CH_3}$	368		
$\mathrm{(CH_3)_3C{-}CH_3}$	335	$\mathrm{C{=}O}$	1075
$\mathrm{(CH_3)_3C{-}C{-}C(CH_3)_3}$	282	$\mathrm{CH_2{=}CH_2}$	682
$\mathrm{(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3}$	63	$\mathrm{CH_2{=}O}$	732
$\mathrm{NC{-}CN}$	602	$\mathrm{O{=}O}$	498
$\mathrm{C_6H_5{-}C_6H_5}$	418	$\mathrm{HN{=}O}$	481
		$\mathrm{HN{=}NH}$	456
$\mathrm{CH_3{-}H}$	435		
$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}H}$	410		
$\mathrm{C_6H_5{-}H}$	431		

ENERGIE DE EXCITARE, energie necesară pentru a transfera un sistem de microobiecte (nucleu, atom, moleculă, rețea etc.) din starea fundamentală într-o stare superioară din punct de vedere energetic (stare excitată). Printre primele determinări ale **e. de e.** se numără cele efectuate după 1914 de către Franck și Hertz, care au realizat fascicule practic monocinetice de electroni accelerați de o diferență de potențial electrostatic și au studiat legitățile care guvernează acceptarea energiei cinetice a electronilor de către atomii și moleculele pe care le ciocnesc. Caracterul discret al cantităților de energie ce pot fi transferate în asemenea procese la nivelul microobiectelor a jucat un rol decisiv în fundamentarea concepțiilor mecanicii cuantice. Orice proces prin care nucleele, atomii sau moleculele absorb energie (excluzînd, firește, cazurile în care dobîndesc numai energie cinetică de translație în spațiu liber) poate fi utilizat pentru a le comunica **e. de e.**; în general, atît acceptarea cît și cedarea acesteia către mediul ambiant se realizează prin procese radiative (implicînd absorbția, respectiv emisia de fotoni) sau neradiative (ciocniri și alte tipuri de conversii în care intervine energia cinetică, respectiv agitația termică). În procesele radiative caracterul cuantificat al **e. de e.** este deosebit de pregnant; energia fotonului absorbit/emis este, în aceste cazuri, riguros egală cu diferența de energie dintre starea fundamentală și cea excitată. (Prin extensie, se poate vorbi despre **e. de e.** și în cazurile în care are loc transferul de la o stare excitată de nivel mai coborît la alta situată mai sus pe scara energiilor.) Dacă **e. de e.** provine însă din energie cinetică, de exemplu ca urmare a ciocnirilor cu electroni accelerați, atunci se constată doar un maxim de probabilitate a transferului de energie pentru valorile ce redau diferența dintre nivele, selectivitatea fiind mai puțin netă. În fig. 1 se

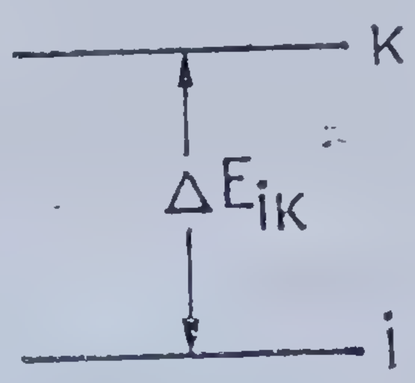


Fig. 1. Schema de principiu a transferului energiei de excitare.

redă schema de principiu a interacției unui sistem (cu nivele de energie cuantificate) cu un flux exterior de energie; expresia $\Delta E_{ik} = h\nu$ care redă condiția transferului radiativ constituie forma specifică pe care o adoptă legea conservării energiei în spectroscopie. Absorbția **e. de e.** de către un atom sau o moleculă se soldează cu modificări electrono-structurale, dintre care cea mai importantă este mărirea distanței medii (în timp) dintre componentele sistemului, fie direct (prin creșterea distanței de echilibru), fie indirect (prin mărirea amplitudinii oscilațiilor etc.). Atunci cînd **e. de e.** depășește o anumită valoare limită (energie de disociere sau de ionizare) are loc desprinderea definitivă a unui atom sau grup de atomi (disociere). Datorită caracteristicilor specifice ale oscilatorilor cuantici implicați în absorbția **e. de e.** la nivelul atomilor, legăturilor localizate sau a moleculei în ansamblul său, aceste energii formează de regulă serii convergente a căror limită o reprezintă tocmai energia de ionizare sau de disociere. Un caz particular de cedare a **e. de e.** constă în *conversia internă* a radiațiilor γ, proces în care nucleul excitat, în loc să reemită un foton, provoacă îndepărtarea unui electron de pe straturile inferioare ale atomului respectiv, rezultînd astfel electroni monocinetici. O formă specifică de **e. de e.** constă în *energia de promovare* care se utilizează pentru realizarea stărilor hibride. Cantitatea de energie necesară transferării unui electron de pe orbitalul inferior (de obicei *s*) pe orbitalul superior (*p* sau *d*) este compensată cu prisosință de energia legăturilor covalente a căror formare devine posibilă ca urmare a hibridizării. **E. de e.** joacă un rol deosebit în calculul energiilor structurilor mezomere și delocalizate (v. și *Energie de disociere*).

ENERGIE DE LEGĂTURĂ, valoare medie a energiei care se degajă la formarea legăturii chimice de tipul dat, raportată la un mol de substanță. Se are în vedere formarea moleculei în stare fundamentală din atomi liberi în stare gazoasă. Noțiunea se suprapune în parte cu cea de energie de disociere, ceea ce creează o serie de ambiguități. Pentru moleculele simple, diatomice, valorile **e. de l.** sînt determinate pe cale spectrală, măsurătorile fiind efectuate asupra substanțelor aflate în stare gazoasă; ele sînt egale cu energiile de disociere respective precum și cu căldurile de formare $-\Delta H^\circ$ ale acestor molecule din atomi liberi, avînd astfel o semnificație teoretică riguroasă. În celelalte cazuri, **e. de l.** se determină prin metodele clasice ale termodinamicii, pe baza legii lui Hess și a principiului aditivității diferitelor energii, ceea ce le conferă un caracter aproximativ și semiempiric. În general, **e. de l.** este o măsură a afinității chimice manifestate de două elemente unul față de altul; la o examinare atentă, conținutul acestui parametru termodinamic se dovedește foarte complex, implicînd numeroase caracteristici electronostructurale ale atomilor respectivi, atît în starea fundamentală, cît mai ales în stările reciproc perturbate ce apar și se amplifică pe măsura apropierii atomilor și stabilirii legăturii chimice dintre ei. **E. de l.** se corelează cu minimul curbei energiei totale a doi atomi reprezentată în funcție de distanța internucleară și servește la caracterizarea cantitativă a orbitalilor de legătură. Este de așteptat ca **e. de l.** să fie apropiată ca mărime de energiile necesare ruperii legăturilor respective (energii de disociere), dar în practică, din cauza interferenței elementelor structurale vecine, se înregistrează diferențe notabile între energia de disociere a unei anumite legături și valoarea caracteristică a **e. de l.** pentru atomii de tipul dat, așa cum figurează ca în tabelele uzuale. Pentru legăturile simple cu un grad înalt de caracter covalent, în determinarea **e. de l.** joacă un rol deosebit diferența de electronegativitate dintre cei doi atomi, cele două mărimi fiind legate prin intermediul unor relații cantitative semiempirice de forma:

$$E_{leg}(X-Y) = 1/2[E_{leg}(X-X) + E_{leg}(Y-Y)] +$$

$$+ 100(x_X - x_Y)^2 - 6{,}5(x_X - x_Y)^4,$$

unde x reprezintă electronegativitățile elementelor respective. Pentru numeroase scopuri practice, **e. de l.** din paranteză pot fi înlocuite cu energiile de disociere respective. Problema se complică în cazul legăturilor multiple, a căror **e. de l.** nu rezultă aditiv din energiile legăturilor simple respective, perturbarea reciprocă atingînd aici cote maxime. **E. de l.** din tabelul 1 pot servi la estimarea căldurilor de formare a combinațiilor pentru care determinarea directă este dificilă iar calculul mecanic-cuantic prea complex; ele prezintă o mare importanță în termodinamică și spectroscopie. (V. și *Energie de disociere*.)

Tabelul 1

Valorile energiei de legătură în kJ·mol^{-1}

Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură
H—H	430	P—H	322	N—Cl	200
Li—Li	111	As—H	245	P—O	360
Na—Na	75	O—H	463	P—F	486
K—K	55	S—H	368	P—Cl	317
Rb—Rb	52	Se—H	277	P—Br	266
Cs—Cs	45	Te—H	241	P—I	218
B—B	225	H—F	563	As—O	311
C—C	344	H—Cl	432	As—F	466
Si—Si	187	H—Br	366	As—Cl	288
Ge—Ge	157	H—I	299	As—Br	236
Sn—Sn	143	B—C	312	As—I	174
N—N	159	B—O	460	O—F	212
P—P	217	B—S	276	O—Cl	210
As—As	134	B—F	582	O—Br	217
Sb—Sb	126	B—Cl	388	O—I	241
Bi—Bi	105	B—Br	310	S—Cl	277
O—O	143	C—Si	290	S—Br	239
S—S	266	C—N	292	Se—Cl	243
Se—Se	184	C—O	350	Cl—F	251
Te—Te	168	C—S	259	Br—F	249
F—F	158	C—F	441	Br—Cl	218
Cl—Cl	243	C—Cl	328	I—F	281
Br—Br	193	C—Br	276	I—Cl	210
I—I	151	C—I	240	I—Br	178
Li—H	245	Si—O	432	C=C	615
Na—H	202	Si—S	227	N=N	418
K—H	182	Si—F	590	O=O	402
Rb—H	167	Si—Cl	396	C=N	615
Cs—H	175	Si—Br	289	C=O	725
B—H	331	Si—I	213	C=S	477
C—H	415	Ge—Cl	408	C≡C	812
Si—H	295	N—O	175	N≡N	946
N—H	391	N—F	270	C≡N	490

ENERGIE DE REZONANȚĂ, energie care s-ar degaja la transformarea unei structuri chimice ipotetice, avînd electroni p sau π localizați, în starea reală, fundamentală, a moleculei. Atunci cînd o moleculă poate fi reprezentată prin două sau mai multe structuri care au același aranjament al nucleelor atomice, dar diferă prin aranjarea electronilor, structurile poartă numele de structuri de rezonanță și au energii mai mari decît starea reală a moleculei; aceasta este un hibrid de rezonanță între aceste structuri care nu există în realitate, dar a căror energie se poate calcula sau se poate determina indirect din date experimentale. Conceptul de rezonanță a fost elaborat de chimistul american Linus Pauling, iar calculele se efectuează prin metoda legăturilor de valență (VB). Chimistul german Erich Hückel, în teoria orbitalilor moleculari pe care a creat-o (HMO), a definit starea standard a hidrocarburilor conjugate ca fiind cea în care fiecare dublă legătură a unei poliene este localizată. Cu această convenție se calculează **e. de r.** pentru o poliență aciclică neramificată conjugată avînd n atomi de carbon și $n/2$ duble legături (în unități β):

$$E_{\text{ПМО}} = \frac{2}{\sin\dfrac{\pi}{2n+2}} - 2 - n$$

iar pentru o anulenă avînd n atomi de carbon, care satisface regula lui Hückel ($n = 4k + 2$):

$$E_{\text{ПМО}} = \frac{4}{\sin\dfrac{\pi}{n}} - \frac{2}{\sin\dfrac{\pi}{2n+2}} - 2$$

Dacă n-ar exista conjugare și nici aromaticitate, ar fi de așteptat ca entalpiile de formare sau căldurile degajate la hidrogenare să se poată calcula aditiv, cum se întîmplă la sistemele alifatice neconjugate. În realitate, aditivitatea nu se aplică, dar devierile permit aprecierea e. de r. din datele experimentale. Astfel, căldura de hidrogenare (măsurată în kcal/mol, sau în kJ/mol în partea de jos a fig. 1) a ciclohexadienei este aproape dublă față de ciclohexenă (diferența de 1,8 kcal/mol = 7,5 kJ/mol este energia de conjugare a ciclohexadienei). În schimb, căldura degajată la hidrogenarea catalitică a benzenului este mult mai mică decît triplul celei corespunzătoare ciclohexenei, fiind chiar mai mică decît a ciclohexadienei. Diferența de 36 kcal/mol =

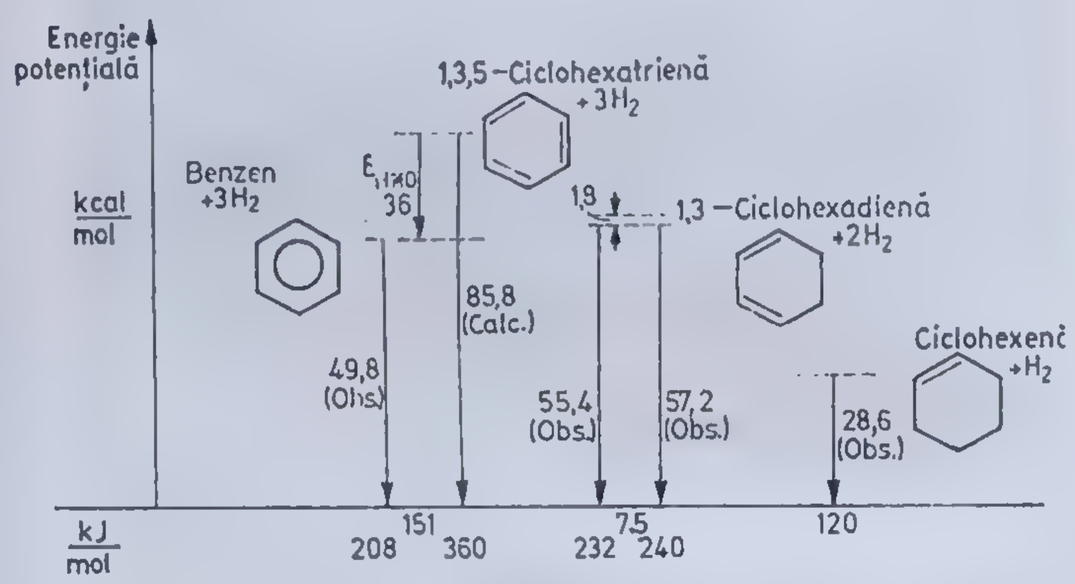


Fig. 1. Călduri degajate la hidrogenare.

= 152 kJ/mol este **e. de r.** a benzenului după convenția lui E. Hückel, determinată din date experimentale. Este interesant că o valoare aproape identică se obține și din căldurile de ardere: valoarea experimentală pentru benzen este de 789,1 kcal/mol; valoarea calculată aditiv pentru fiecare legătură este:

324,0(6 C—H) + 147,9 (3 C—C) + 352,2 (3 C = C)+1,0 (ciclu

de 6 atomi) = 825,1 kcal/mol.

Rezultă o **e. de r.** de

$$825{,}1 - 789{,}1 = 36 \text{ kcal/mol.}$$

Se poate detalia și mai mult calculul teoretic al **e. de r.** Presupunînd că cele trei duble legături în ciclohexatrienă ar fi izolate și ar avea distanțele intermoleculare ca în ciclohexenă se obține o structură ipotetică mai stabilă cu 27 kcal/mol decît structura ipotetică distorsionată în care lungimile legăturilor sînt egale, ca în benzen; de la această ciclohexatrienă distorsionată provine așa-numita **e. de r.** verticală, mai mare decît cea empirică (fig. 2). După Frost și Musulin, se pot calcula nivelele energetice HMO ale [n] anulenelor prin înscrierea într-un cerc de rază 2β a unui poligon cu n laturi, astfel încît sub centrul cercului să se găsească o grupă CH. Energia se măsoară pe axa verticală, nivelul de energie zero corespunzînd centrului cercului (fig. 3).

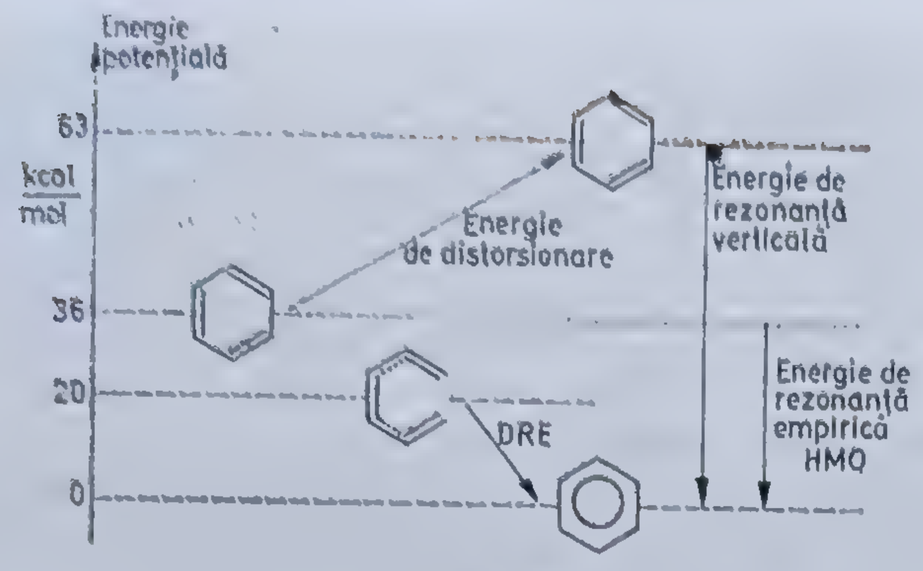


Fig. 2.

mentale ducînd la „e. de r. Dewar (DRE)" care descresc cu creșterea lui n, alternînd conform regulii Hückel. Valorile e. de r. Dewar pentru sistemele conjugate sînt mai mici decît cele calculate prin metoda HMO, așa cum se vede din fig. 5. Valori analoge celor obținute pentru e. de r. a [n]anulenelor prin calcule relativ laborioase, de către Dewar, au fost determinate mult mai simplu prin metode topologice care folosesc teoria grafurilor de către Gutman și Trinajstić; ei au calculat următoarele e. de r.:

$$E = 4 \operatorname{cotg} \frac{\pi}{n} - 2 \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2n} \quad \text{(pentru } n = 4k\text{)}$$

$$E = 4 \operatorname{cosec} \frac{\pi}{n} - 2 \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2n} \quad \text{(pentru } n = 4k+2\text{)}$$

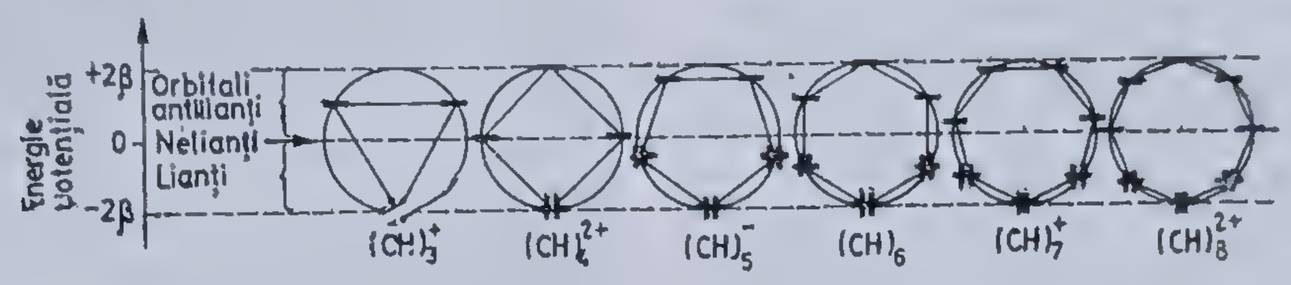


Fig. 3.

Rezultă imediat regula lui Hückel care afirmă că [n]anulenele cu $n = 4k + 2$ electroni π sînt aromatice, în timp ce cele cu $n = 4k (k = 0,1,2,\ldots)$ sînt antiaromatice. Aceeași regulă prevede că anionii sau cationii anulenelor care au $(4k + 2)$ electroni π și pătură electronică completă (adică au toți orbitalii lianți ocupați și toți orbitalii antilianți vacanți) sînt de asemenea aromatice, de exemplu cationii ciclopropeniliu $(CH)_3^+$ sau tropiliu $(CH)_7^+$, anionul ciclopentadienei $(CH)_5^-$, ciclononatetraenei $(CH)_9^-$ etc. [n] Anulenele cu $n = 4k$ grupe CH pot satisface regula lui Hückel fie ca dianioni fie ca dicationi, dar stabilitatea acestora este redusă din cauza sarcinii electrice înalte și a existenței orbitalilor nelianți care fac posibile ușor reacții redox. În fig. 4, care arată dependența e. de r. HMO de numărul de grupe CH din [n]anulenă, se constată că energia crește cu creșterea lui n, dar linia este în zig-zag conform regulii lui Hückel. Chimistul M. J. S. Dewar a propus altă convenție standard pentru [n]anulene, și anume poliena aciclică conjugată corespunzătoare, avînd tot n atomi de carbon. Această convenție are avantajul că redă mai corect faptele experi-

Se definesc sisteme cu *conjugare izovalentă* ca fiind cele în care toate structurile limită au același număr de duble legături (astfel sînt cationii, anionii sau radicalii alilici, ori anulenele aromatice sau antiaromatice); în aceste cazuri structurile limită au contribuții egale sau apropiate de hibridul de rezonanță, iar **e. de r.** este apreciabilă. Spre deosebire de aceasta, în sistemele cu *conjugare sacrificială* unele din structurile limită au numere diferite de duble legături față de alte structuri limită (astfel sînt polienele conjugate); în asemenea cazuri, e. de r. este redusă. Se prezintă ca exemple radicalul ori cationul alil și benzenul cu conjugare izovalentă (în care cele două structuri limită au contribuții egale), precum și 1,3-butadiena cu conjugare sacrificială (în care structura limită fără sarcini despărțite are o contribuție mult mai mare decît celelalte la hibridul de rezonanță). Comparația se face cel mai ușor prin e. de r. pe electron π(REPE) (fig. 6). Pentru molecule aromatice policiclice condensater, Randić a propus o metodă simplă pentru calculul **e. de r.**, bazată pemărimea tuturor circuitelor conjugate ale tuturor structurilor limită: circuitele cu număr j impar de duble legături duc la contribuții pozitivo ($R_j > 0$), în timp ce cele

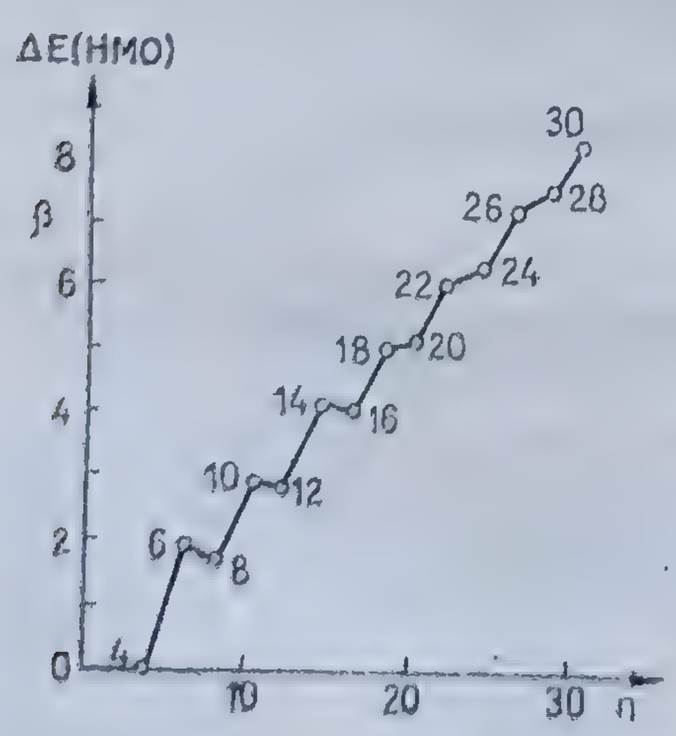


Fig. 4.

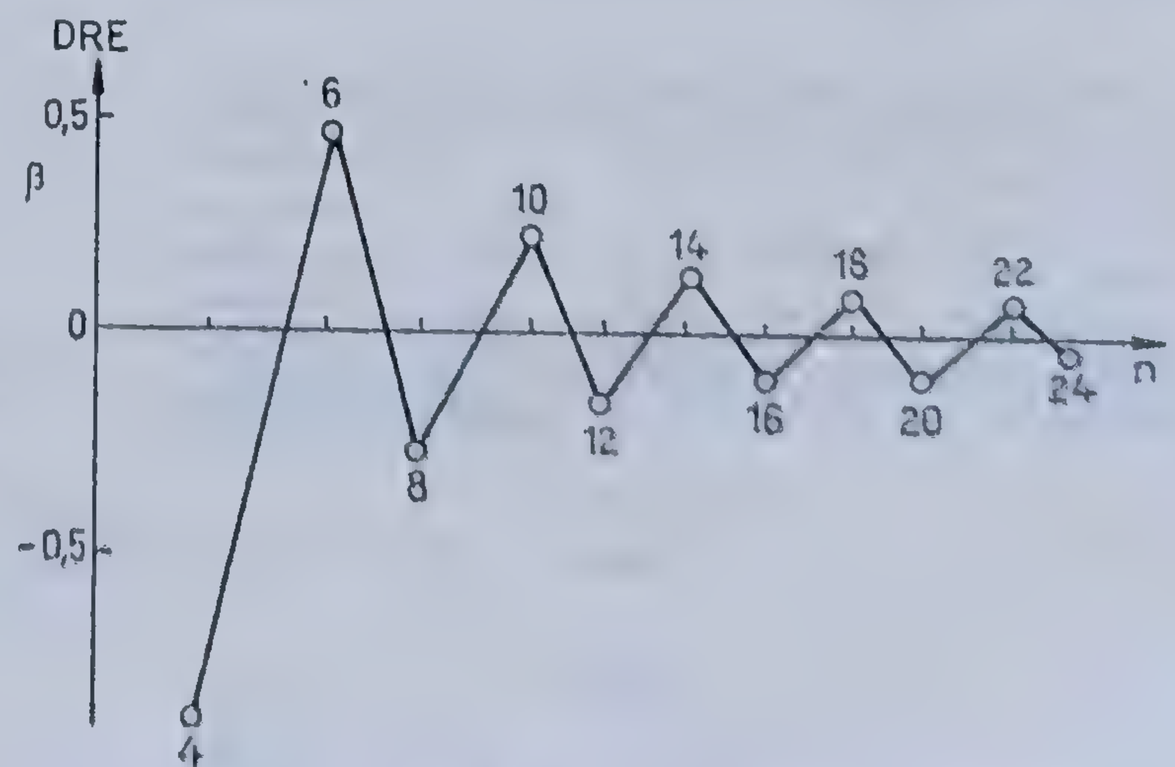


Fig. 5.

cu număr j par de duble legături duc la contribuţii negative ($Q_j < 0$).

Conjugare izovalentă — Cationul alil — Benzenul

$\overset{+}{C}H_2-CH=CH_2 \leftrightarrow CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$ ⟷

$E_{HMO} = 2(\sqrt{2}-1)\beta = 0{,}828\ \beta$ $E_{HMO} = 2\beta$

REPE = 0,414β REPE = 0,333β

Conjugare sacrificială — 1,3-Butadiena

$CH_2=CH-CH=CH_2 \leftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH-\overset{-}{C}H_2 \leftrightarrow$

$\leftrightarrow \overset{-}{C}H_2-CH=CH-\overset{+}{C}H_2$

$E_{HMO} = 0{,}472\ \beta$

REPE = 0,118 β

Fig. 6

Valorile parametrilor R şi Q sînt următoarele (în kcal/mol):

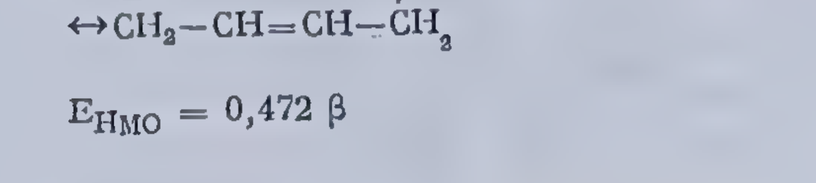
$R_3 = 20{,}0$ $Q_2 = 36{,}8$

$R_5 = 5{,}7$ $Q_4 = 10{,}4$

$R_7 = 2{,}3$ $Q_6 = 3{,}5$

$R_9 = 0{,}94$ $Q_8 = 0{,}13$

Pentru a calcula **e. de r.** se determină pentru fiecare structură limită circuitele conjugate, se însumează contribuţiile corespunzătoare iar suma se împarte la numărul structurilor limită. Astfel, naftalina are trei structuri limită care corespund contribuţiilor indicate sub fiecare formulă:



Se calculează astfel următoarele **e. de r.** (kcal/mol): benzen: $20 = 2\ R_3/2$; naftalină: $30{,}4 = (4\ R_3 + 2\ R_5)/3$; azulenă: $5{,}7 = 2\ R_5/2$; antracen: $36{,}8 = (6\ R_3 + 4\ R_5 + 2\ R_7)/4$; fenantren: $45{,}5 = (10\ R_3 + 4\ R_5 + 2\ R_7)/5$. Aceste valori sînt foarte apropiate de valorile DRE pentru aceleaşi substanţe (parametrizarea Randić de mai sus ca şi altele propuse de Herndon, ori de Hess şi Schaad, au în vedere reproducerea valorilor DRE). **E. de r.** mai mare a naftalinei decît a azulenei explică de ce are loc izomerizarea termică a azulenei în naftalină. Condensarea liniară a inelelor benzenice, ca în antracen, duce la molecule mai puţin stabile decît condensarea angulară ca în fenantren; o explicaţie simplă pentru acest fenomen este faptul că fenantrenul are 5 structuri limită iar antracenul numai 4; nici o structură limită a antracenului nu are trei duble legături în fiecare din inelele aromatice, în timp ce la fenantren există o structură limită cu această proprietate.

ENERGIE INTERNĂ, mărime termodinamică ce defineşte conţinutul în energie al unui sistem dat: suma tuturor energiilor rezultate din mişcările şi interacţiunile moleculelor, atomilor, electronilor, nucleelor şi ale altor particule care formează sistemul. Această sumă poate cuprinde:

— energia cinetică moleculară de translaţie a moleculelor în gaz şi lichid sau energia de oscilaţie a particulelor constitutive ale nodurilor reţelei în jurul poziţiei de echilibru, în solide;

— energia intermoleculară de atracţie şi respingere de natură electrostatică, energia de orientare şi inducţie, energia de dispersie (energii ce explică coeziunea în lichide şi solide şi abaterea gazelor de la comportarea ideală);

— energia intermoleculară de rotaţie, vibraţie, excitaţie electronică, energia intramoleculară de legătură chimică;

— energia potenţială datorată cîmpurilor electrice, magnetice, gravitaţionale şi centrifugale (în cazurile speciale, care în tratarea obişnuită nu se iau în considerare). Toate aceste tipuri de energie contribuie cu mai mult sau cu mai puţin la valoarea totală a **e. i.**, în funcţie de sistem şi de parametrii termodinamici care-l caracterizează. Astfel în fig. 1. sînt

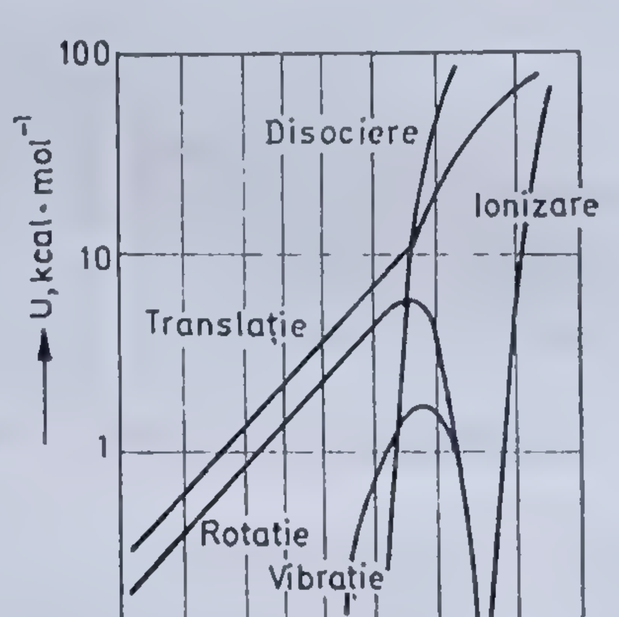
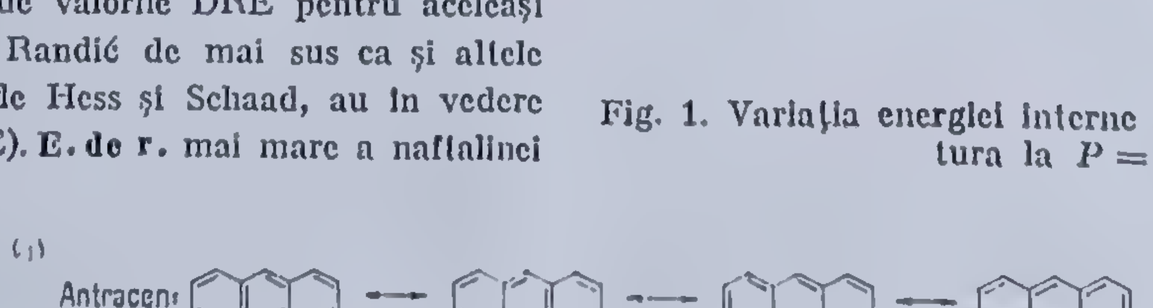


Fig. 1. Variaţia energiei interne a hidrogenului cu temperatura la $P = 1$ atm.



reprezentate variaţiile cu temperatura ale diferitelor contribuţii la valoarea e. i. a hidrogenului la 1 atm. La temperaturi scăzute, moleculele de hidrogen posedă energie de rotaţie şi translaţie. Pe măsură ce temperatura creşte, peste 1000 K energia de vibraţie devine importantă. Peste 3000 K, cînd apare disocierea în atomi, e. i. cuprinde numai energia de translaţie şi potenţială a atomilor. Peste 10 000 K, atomii se ionizează (termic) şi energia lor potenţială creşte mult. Sistemul termodinamic (corpul sau ansamblul de corpuri izolat imaginar de restul corpurilor) poate schimba sau nu energia şi masa cu mediul extern. Sistemul care schimbă energie şi masă este un sistem deschis. Sistemul care schimbă numai energie este numit sistem închis, iar cel care nu schimbă nici masă nici energie, este numit sistem izolat. Sistemele întîlnite cel mai frecvent în practică sînt sistemele închise. Pentru astfel de sisteme schimbul de energie se referă la cedare sau primire de căldură şi lucru mecanic, acestea fiind singurele forme de interacţiune energetică a sistemului cu mediul. Noţiunea de e. i. s-a introdus pe baza principiului I al termodinamicii. Astfel se presupune un sistem închis care trece din aceeaşi stare I în aceeaşi stare II urmînd mai multe căi, caracterizate de valori diferite ale căldurii (q) şi ale lucrului mecanic (l) schimbate cu mediul: q_1, l_1; q_2, l_2; ... q_t, l_t. Conform principiului I al termodinamicii suma algebrică a căldurii şi a lucrului mecanic schimbate de sistem cu mediul exterior este aceeaşi, indiferent de calea urmată de proces, fiind egală cu variaţia energiei interne a sistemului închis. Pentru un proces elementar, care are loc într-un interval de timp, t, $t + \mathrm{d}t$, variaţia infinitezimală a e. i. este conform principiului I al termodinamicii, egală cu:

$$\mathrm{d}u = \delta q + \delta l \qquad (1)$$

în care q, l reprezintă căldura, respectiv lucrul mecanic primit de sistem în timpul procesului iar u — e. i. a sistemului. Relaţia (1) scrisă în această formă se bazează pe convenţia de semne, potrivit căreia, căldura şi lucrul primit de sistem sînt pozitive, iar căldura şi lucrul cedat, negative. E. i. are deci următoarea proprietate: variaţia energiei nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ea depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului, e. i. este o funcţie termodinamică de stare. Sensul fizic al funcţiei de stare este redat matematic printr-o funcţie a cărei variaţie elementară este o diferenţială totală. Dacă u este funcţie de variabilele x şi y, atunci proprietăţile ei sînt:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) \mathrm{d}y \qquad (2)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \qquad (3)$$

$$\int_1^2 \mathrm{d}u = u_2 - u_1 \,;\; \oint \mathrm{d}u = 0 \qquad (4)$$

Trebuie subliniat faptul că potrivit relaţiei (1), căldura şi lucrul mecanic nu sînt funcţii de stare, valoarea lor depinde de calea urmată, dar suma lor algebrică este egală cu variaţia unei funcţii de stare. În multe procese, lucrul mecanic se efectuează împotriva presiunii exterioare, fiind un lucru de volum;

$$\delta l = -P\,\mathrm{d}v \qquad (5)$$

Atunci:

$$\mathrm{d}u = \delta q - P\mathrm{d}v \qquad (6)$$

În cazul particular al sistemelor izolate, prin definiţie schimbul de căldură şi lucru este zero, deci şi variaţia de e. i. este zero:

$$\mathrm{d}u = 0 \text{ pentru } \delta q = 0,\ \delta l = 0 \qquad (7)$$

Cu alte cuvinte, în sistemele izolate e. i. este constantă, indiferent de natura proceselor ce au loc în interiorul sistemului. În cazul particular al proceselor ciclice, starea finală a sistemului coincide cu cea iniţială, deci în urma procesului e. i. a sistemului rămîne aceeaşi; variaţia ei este nulă:

$$\mathrm{d}u = 0 \text{ şi } \delta q = \delta l \qquad (8)$$

relaţie importantă în bilanţul energetic al maşinilor termice. Pentru sistemele deschise care schimbă energie şi masă cu mediul exterior, e. i. este o parte componentă a energiei totale a sistemului, formată din energia cinetică, energia potenţială şi energia internă. Legea conservării energiei se aplică făcînd un bilanţ al energiei introdusă şi evacuată din sistem (v. *Principiile termodinamicii*). E. i. este o funcţie termodinamică dependentă de parametrii termodinamici ai sistemului P, v, T etc., şi de masa sistemului. Se va nota cu u, funcţia extensivă care depinde de cantitatea de substanţă exprimată în unităţi de energie: J, cal etc. şi cu U, funcţia intensivă raportată la masa exprimată în $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$; $\mathrm{cal \cdot mol^{-1}}$; $\mathrm{cal \cdot kg^{-1}}$. Între cele două mărimi există relaţia $U = u/n$, în care n este cantitatea de substanţă în moli. În cadrul termodinamicii clasice, e. i. nu poate fi determinată ca valoare absolută. Ca variaţie de energie se poate măsura experimental calorimetric sau se poate calcula prin diferite metode. E. i., ca funcţie de stare a unui sistem poate fi exprimată în raport cu variabilele independente care caracterizează starea unui sistem. Dacă la timpul t starea sistemului este determinată de variabilele independente temperatura T, volumul v, numărul de moli ai diferiţilor componenţi (n_1, n_2, ... n_t), e. i. este

$$u = u(T, v, n_1 \ldots n_t). \qquad (9)$$

Desigur că ea se poate exprima şi ca funcţie de parametrii T, P, n_t (v. *Entalpie*). Pentru sistemele închise în care au loc procese chimice, numărul de moli $n_1 \ldots n_t$ nu mai constituie variabile independente; dacă în sistem se consumă o anumită cantitate dintr-un component, trebuie să apară o cantitate echivalentă din alt component. În cazul unui sistem închis monofazic, cu o reacţie chimică simbolizată prin relaţia:

$$\sum_{i=1}^{c} \nu_i A_i = 0,\ \nu_i > 0 \text{ pentru produşi}$$
$$\nu_i < 0 \text{ pentru reactanţi} \qquad (10)$$

în care A_i — reprezintă participanţii la reacţie, ν_i — coeficienţii stoechiometrici, la un moment dat, t, în desfăşurarea reacţiei se poate scrie:

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \xi \qquad (11\,a)$$

sau

$$\frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} = \xi \qquad (11\,b)$$

unde n_i reprezintă numărul de moli din componentul i la timpul t; n_i^0 — numărul de moli iniţial; ν_i — coeficientul

stoechiometric al participantului la reacţie (considerat prin convenţie de semn, negativ pentru reactant şi pozitiv pentru produs); ξ — avansarea reacţiei (noţiune introdusă de De Donder). Atunci, pentru sisteme închise, în care are loc o singură reacţie chimică:

$$u = u(T, v, \xi, n_1^0 \dots n_c^0) = u(T, v, \xi) \qquad (12)$$

deoarece $n_1^0 \dots n_c^0$ sînt constante.
Dacă în sistem au loc mai multe reacţii independente:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1} \nu_{ji} \cdot \xi_j \qquad (13)$$

în care ξ_j — reprezintă avansarea reacţiei j; $i = 1,2 \dots c$ — numărul de componenţi; $j = 1,2 \dots r$ — numărul de reacţii; ν_{ji} — coeficientul stoechiometric al componentului i în reacţia j. Deci:

$$u = u(T, v, \xi_1, \xi_2 \dots \xi_r) \qquad (14)$$

De exemplu, pentru un sistem $C + O_2 + CO + CO_2$, în care au loc 2 reacţii independente:

$$2C + O_2 = 2\,CO$$

$$C + O_2 = CO_2$$

numărul de moli din fiecare component, la un moment t este:

$$n_C = n_C^0 - 2\xi_1 - \xi_2$$

$$n_{O_2} = n_{O_2}^0 - \xi_1 - \xi_2$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 + 2\xi_1$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 + \xi_2$$

şi $u = u(T, v, \xi_1, \xi_2)$ (15)
I. Pentru un sistem închis cu o reacţie chimică, expresia diferenţială a e. i. este:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} dv + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} d\xi \qquad (16)$$

Înlocuind în ecuaţia (6) se obţine:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] dv + \left[\frac{\partial u}{\partial \xi}\right]_{T,v} d\xi \qquad (17)$$

Comparînd ecuaţiile (16) şi (17) şi notînd derivatele parţiale ale e. i. cu T, v, ξ conform relaţiilor:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} = c_{v,\xi} \qquad (18\,a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} = l_{T,\xi} - P \qquad (18\,b)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r U_{Tv_i} \qquad (18\,c)$$

se obţine ecuaţia:

$$\delta q = c_{v,\xi}\, dT + l_{T,\xi}\, dv + \Delta^r U_{T,v} d\xi \qquad (19)$$

Ecuaţiile (17) şi (19) reprezintă expresii matematice ale principiului I în funcţie de variabilele independente T, v, ξ (pentru variabilele P, T, ξ, v. *Entalpie*). $c_{v,\xi}$, $l_{T,\xi}$, $\Delta^r U_{T,v}$ sînt numiţi de Prigogine şi Defay, coeficienţi termici ai e. i. în raport cu variabilele independente T, v, ξ. Semnificaţia fizică a acestora rezultă prin compararea ecuaţiilor (18 *a*, *b*, *c*) şi (17).
a) În condiţii de $v = const$, $\xi = const$

$$\delta q = c_{v,\xi}\, dT \qquad (20)$$

$c_{v,\xi}$ se defineşte astfel ca fiind căldura necesară sistemului pentru a-şi ridica temperatura cu un grad cînd compoziţia şi volumul rămîn neschimbate. $c_{v,\xi}$ este numită capacitate calorică la v şi ξ constante, fiind o mărime extensivă care depinde de masa sistemului. Pentru 1 mol de substanţă pură, $c_{v,\xi}$ devine C_v^0 — capacitatea calorică molară standard la $v = const$, iar pentru n moli din aceeaşi substanţă, $c_v^0 = nC_v^0$. Pentru un sistem format din mai mulţi componenţi, se defineşte capacitatea calorică parţial molară la volum constant a componentului i în amestec:

$$\bar{C}_{v,i} = \left(\frac{\partial c_{v,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j \neq i} \qquad (21)$$

Capacitatea calorică a sistemului se calculează ca sumă a capacităţilor $\bar{C}_{v,i}$ multiplicate cu numărul de moli, n_i, din fiecare component (conform teoremei lui Euler pentru funcţii omogene):

$$c_{v,\xi} = \sum_i n_i \bar{C}_{v,i} \qquad (22)$$

În cazul substanţelor pure sau al amestecurilor gazoase ideale:

$$c_{v,\xi} = \sum_i n_i C_{v,i}^0 \qquad (23)$$

dar pentru soluţii lichide sau solide $\bar{C}_{v,i} \neq C_v^0$. Capacităţile calorice parţial molare se pot determina prin metodele de determinare a mărimilor parţial molare.
b) În condiţii de $T = const$, $\xi = const$;

$$\delta q = l_{T,\xi}\, dv \qquad (24)$$

$l_{T,\xi}$ se defineşte ca fiind căldura necesară sistemului pentru a-şi menţine temperatura constantă la creşterea volumului cu o unitate, în absenţa reacţiilor chimice; $l_{T,\xi}$ este numită căldura latentă de expansiune. Din ecuaţia (18 *b*) rezultă:

$$l_{T,\xi} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P \qquad (25)$$

În cazul gazului ideal, e. i. fiind independentă de volum (legea lui Joule), ecuaţia (25) se reduce la:

$$l_{T,\xi} = P \qquad (26)$$

c) În condiții de $T = \text{const}$, $v = \text{const}$

$$\delta q = \Delta^r U_{T,v}\, d\xi \tag{27}$$

$\Delta^r U_{T,v}$ reprezintă căldura schimbată de sistem cu mediul la o variație (unitară) a avansării reacției ce are loc în sistem la T și v constante. Cu alte cuvinte, în condiții izoterm—izocore, efectul termic al reacției (căldura de reacție) este egală cu variația e. i. a sistemului pentru o variație $d\xi = 1$ a avansării. Dacă reacția are loc cu degajare de căldură, $\Delta^r U_{T,v}$ este negativă (conform convenției de semne), reacția numindu-se exotermă, iar dacă reacția are loc cu absorbție de căldură, $\Delta^r U_{T,v}$ este pozitivă, reacția fiind endotermă. Relația (18 *c*) definește e. i. ca mărime termodinamică de reacție în condiții de T și v constante, numită e. i. de reacție, căldură de reacție izotermă — izocoră sau efect termic al reacției. Pentru o transformare finită de la ξ_0 la ξ_1:

$$q_{T,v} = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \Delta^r U_{T,v}(\xi)\, d\xi \tag{28}$$

Dacă $\Delta^r U_{T,v}$ nu depinde de ξ, rezultă:

$$q_{T,v} = \Delta^r U_{T,v}(\xi_1 - \xi_0) \tag{29}$$

și pentru $\xi_1 - \xi_0 = 1$, căldura totală ce însoțește reacția este o măsură directă a lui $\Delta^r U_{T,v}$:

$$q_{T,v} = \Delta^r U_{T,v} \tag{30}$$

Ecuația (29) de legătură între căldura totală schimbată de reacție cu mediul, $q_{T,v}$ și efectul termic izocor al reacției, $\Delta^r U_{T,v}$ are o importanță practică deosebită în stabilirea bilanțurilor termice ale instalațiilor din industria chimică. Cunoscînd semnificația fizică a coeficienților termici ai e. i., se poate spune că ecuația (19) reprezintă expresia diferențială a e.i. funcție de parametrii măsurabili experimental. În cazurile particulare:

$$v = \text{const},\ \xi = \text{const},\ du = C_{v,\xi}\, dT \tag{31}$$

$$T = \text{const},\ \xi = \text{const},\ du = (l_{T,\xi} - P)dv \tag{32}$$

$$T = \text{const},\ v = \text{const},\ du = \Delta^r U_{T,v}\, d\xi \tag{33}$$

se obțin ecuațiile (31, 32, 33) care se pot folosi pentru calculul variației e. i. cu parametrii de stare temperatură, respectiv presiune și avansare:

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_{v,\xi}(T)dT,\ v = \text{const},\ \xi = \text{const} \tag{34}$$

$$\Delta u = \int_{P_1}^{P_2} (l_{T,\xi} - P)\ dv,\ T = \text{const},\ \xi = \text{const} \tag{35a}$$

$$\Delta u = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta^r U_{T,v}(\xi)\, d\xi,\ T = \text{const};\ v = \text{const} \tag{36}$$

$l_{T,\xi}$ se poate determina experimental sau se poate calcula (v. *Entropie*, ecuația 31) cu relația:

$$l_{T,\xi} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,\xi} \tag{35 b}$$

Apelînd la principiul II al termodinamicii, pentru sisteme închise în care au loc procese ireversibile s-a stabilit ecuația:

$$Tds = \delta q + \delta q' \tag{37}$$

în care s este entropia sistemului, $\delta q'$ — căldura necompensată, egală cu zero pentru cazul în care în sistem au loc numai procese reversibile, și pozitivă pentru cazul în care în sistem au loc și procese ireversibile (v. *Entropie*, ecuația (10), criteriul entropiei create). În acest caz expresia unită a principiilor I și II, folosind ecuația (6) este:

$$Tds = du + Pdv + \delta q'$$

sau (38)

$$du = Tds - Pdv - \delta q'$$

În condiții de s și v constante,

$$\delta q' = -\,du = 0 \text{ pentru procese reversibile} \tag{39 a}$$

$$\delta q' = -\,du > 0 \text{ pentru procese ireversibile}$$

sau unind expresiile:

$$du_{s,v} \leqslant 0 \tag{39 b}$$

Rezultă că, într-un sistem închis, în condiții de s și v constante, au loc spontan numai acele procese însoțite de o scădere a e. i. a sistemului; la echilibru e. i. a sistemului este minimă și se menține la o valoare constantă. E. i. este astfel pentru sistemele închise un criteriu de echilibru și de evoluție a proceselor spontane, un potențial termodinamic asociat parametrilor s și v (pentru condiții de s și p v. *Entalpie*, pentru T și v v. *Energie liberă*, pentru T și P v. *Entalpie liberă* în sisteme închise iar pentru sisteme izolate, v. *Entropie*). Dar $\delta q' = A\, d\xi \geqslant 0$ (40) (v. *Entropie*, rel. 23), în care A este afinitatea chimică a reacției. Atunci:

$$du = Tds - Pdv - Ad\xi \tag{41}$$

E. i. se poate exprima astfel în funcție de variabilele (s, v, ξ) și diferențiala sa totală exactă este:

$$du = \left(\frac{\delta u}{\delta s}\right)_{v,\xi} ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,\xi} dv + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{v,s} d\xi \tag{42}$$

Comparînd relațiile (41) și (42) se obțin expresiile derivatelor parțiale ale e. i. cu parametrii s, v și ξ:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,\xi} = T \tag{43 a}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,\xi} = -\,P \tag{43 b}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)_{s,v} = -\,A \tag{43 c}$$

Folosind proprietatea funcţiilor de stare exprimată prin ecuaţia (3) se mai poate obţine un set de ecuaţii, importante în calcule termodinamice:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{s,\xi} = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{v,\xi} \qquad (44\,a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{s,v} = -\left(\frac{\partial A}{\partial s}\right)_{v,\xi} \qquad (44\,b)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{s,v} = \left(\frac{\delta A}{\partial v}\right)_{s,\xi} \qquad (44\,c)$$

II. În cazul în care în sistem au loc mai multe reacţii chimice expresia căldurii necompensate este după De Donder:

$$\delta q' = \sum_j A_j \mathrm{d}\xi_j \geqslant 0 \qquad j = 1, 2 \ldots r \qquad (45)$$

în care A_j este afinitatea reacţiei j; ξ_j — avansarea reacţiei j. Atunci variaţia e. i. a sistemului exprimată prin ecuaţia (38) este:

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - P\mathrm{d}v - \sum_j A_j \mathrm{d}\xi_j \qquad (46)$$

Afinitatea reacţiei j este definită astfel în condiţii de s şi v constante prin relaţia:

$$A_j = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{s,v} \qquad (47)$$

În acest caz, lîngă ecuaţiile (44) mai trebuie adăugată relaţia:

$$\left(\frac{\partial A_j}{\partial \xi_{j'}}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial A_{j'}}{\partial \xi_j}\right)_{s,v} \text{ în care } j, j' = 1, 2, \ldots r \qquad (48)$$

III. În cazul particular al sistemelor deschise fără reacţii chimice (sau alte procese ireversibile), e. i. este o funcţie de stare dependentă numai de parametrii termodinamici T şi v:

$$u = u(T, v). \qquad (49)$$

Diferenţiala totală a funcţiei este:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) \mathrm{d}v \qquad (50\,a)$$

sau utilizînd funcţia molară U:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \qquad (50\,b)$$

Înlocuind în ecuaţia (6) şi folosind căldura molară Q se obţine:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \mathrm{d}V \qquad (51)$$

ecuaţie similară cu ecuaţia (17), particularizată însă la sisteme fără reacţie chimică. Pentru a obţine expresii diferenţiale ale e. i. utilizînd numai parametrii măsurabili experimental se apelează la expresia diferenţială a entropiei (vezi *Entropie*, ecuaţia 41):

$$\mathrm{d}S = \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T + \varkappa P \mathrm{d}V \qquad (52)$$

în care $\varkappa$ este coeficientul termic al presiunii, iar C_v — capacitatea calorică molară la volum constant. Înlocuind această expresie în ecuaţia (6) şi notînd $\delta Q = T\mathrm{d}S$, pentru procese reversibile, se obţine:

$$\mathrm{d}U = \delta Q - P\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \qquad (53)$$

şi

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \mathrm{d}V \qquad (54)$$

Plecînd de la aceste ecuaţii se pot calcula variaţiile finite ale e. i. în cazurile particulare: variaţia cu temperatura la $V = \text{const}$ sau cu presiunea, la $T = \text{const}$. Astfel se poate scrie:

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T, \quad V = \text{const} \qquad (55)$$

sau integrînd:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)\,\mathrm{d}T, \quad V = \text{const} \qquad (56)$$

În cazul în care în sistem au loc transformări de stare de agregare sau transformări polimorfe sau alotrope, procesul global este descompus în procese simple, constînd fie din schimbări de temperatură fără modificări ale stării de agregare, fie schimbări izoterm-izocore ale stării de agregare, pentru care se poate aplica ecuaţia (56). Variaţia de e. i. totală este egală cu suma variaţiilor de e. i. pentru procesele simple (vezi procedura similară la *Entalpie* ecuaţiile 50 şi 51). Asemănător cu ecuaţia (55) se poate scrie:

$$\mathrm{d}U = \left[T\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V - P\right] \mathrm{d}V, \quad T = \text{const} \qquad (57)$$

sau

$$\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \mathrm{d}V, \quad T = \text{const} \qquad (58)$$

care necesită pentru calcule riguroase folosirea ecuaţiilor de stare ale gazului real.

IV. Conform ecuaţiei (6), în condiţii izocore, schimbul de căldură δq este egal cu variaţia de e. i. a sistemului

$$\delta q = \mathrm{d}u, \quad v = \text{const} \qquad (59)$$

Variaţia de e. i. reprezintă astfel efectul termic al proceselor ce au loc la volum constant; reacţii chimice, transformări de faze, procese de dizolvare, diluare, amestecare etc. Aceste efecte termice se numesc, respectiv, e. i. de reacţie, e. i. de transformare, e. i. de dizolvare etc. Similar pentru $P = \text{const}$

se folosește funcția entalpie. Deoarece condiția $P = \text{const} = 1\text{atm}$ este desigur cea mai frecventă, practic se folosește funcția de entalpie pentru a caracteriza efectul termic al proceselor (v. *Căldură de dizolvare*, *Căldură de amestecare*). Cele două funcții sînt legate prin relația de definiție a entalpiei:

$$h = u + Pv \tag{60}$$

care permite trecerea de la un tip de efect la altul prin calcule matematice adecvate.

E. i. de reacție este efectul termic al unei reacții chimice în condiții de temperatură și volum constante pentru o variație egală cu unitatea a avansării reacției (v. ecuația 27). De menționat că efectul termic al unei reacției se mai poate exprima și ca efect izoterm — izobar ($\Delta^r H_{T,P}$), efect izobar-adiabat ($\Delta^r Y_{P,h}$) și ca efect izocor-adiabat ($\Delta^r Y_{u,v}$), (v. și *Entalpie de reacție*). Definită prin relația (18 *c*) ca o mărime termodinamică de reacție, **e. i.** de reacție este egală cu suma algebrică a derivatelor parțiale la T și v constante ale funcției extensive cu numărul de moli, multiplicate cu coeficienții stoechiometrici:

$$\Delta^r U_{T,v} = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{T,v} \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i \bar{U}_i, \tag{61}$$

în care:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j \neq i} = \bar{U}_i \tag{62}$$

și:

$$\frac{dn_i}{d\xi} = \nu_i \tag{63}$$

unde $\bar{U}_i$ este derivata parțială a participantului i la reacție. În cazul particular în care participanții la reacție sînt faze monocomponente sau componenți ai unor soluții ideale, căldura de reacție izocoră este egală cu suma algebrică a energiilor interne ale componenților puri multiplicate cu coeficienții stoechiometrici și se numește energie internă standard de reacție:

$$\Delta^r U^0_{T,v} = \sum_i \nu_i U^0_i \tag{64}$$

Definiția condiției de standard, în alte condiții decît de izoterm-izobare, prezintă anumite dificultăți, din acest motiv nu se prea folosește; ea poate fi utilă în cazul în care toți participanții la reacție sînt substanțe dizolvate, dacă se neglijează variația cu presiunea și se alege starea standard de tip molar pentru concentrație.

Ecuațiile (61) și (64) nu se folosesc pentru calcularea efectului termic izocor al reacțiilor, deoarece energiile interne parțial molare sau molare ale componenților puri nu sînt cunoscute în valoare absolută; ele se pot determina numai ca variații de energie. **E. i.** de reacție se poate calcula teoretic, ca și entalpia de reacție, pe baza legii lui Hess, folosind efectele termice izocore de formare sau de ardere ale participanților la reacție sau efectele termice izocore ale unor reacții oarecare. Astfel considerînd un set de reacții al cărui efect termic se cunoaște și care se pot scădea sau aduna pentru a obține reacția $(r+1)$, al cărui efect termic este necunoscut, aplicînd legea lui Hess, ca și în cazul entalpiei de reacție, se obține o relație similară:

$$(\Delta^r U_{T,v})_{r+1} = \sum_{j=1}^{r} \lambda_j \sum_{i=1}^{o} \nu_{ji} \bar{U}_i = \sum_{j=1}^{r} \lambda_j (\Delta^r U_{T,v})_j, \tag{65}$$

în care $(\Delta^r U_{T,v})_{r+1}$ este efectul termic al reacției $(r+1)$; $(\Delta^r U_{T,v})_j$ — efectul termic al reacției j din setul de $j = 1, 2 \ldots r$ reacții; ν_{ji} — coeficientul stoechiometric al participantului i la reacția j; λ_j — coeficientul de multiplicare al reacției j; $(\Delta^r U_{T,v})_j$ — pot fi efecte termice izocore ale unor reacții de formare, de combustie sau ale unor reacții oarecare. De cele mai multe ori determinarea lui $\Delta^r U_{T,v}$ se face experimental calorimetric sau prin calcul din date termochimice, folosind relații de legătură cu alte funcții (v. *Energie liberă*). O relație folositoare practic este relația cu entalpia de reacție. Pentru a o obține se folosesc expresiile principiului I al termodinamicii în funcție de parametrii T, v, ξ și T, P, ξ:

$$\delta q = c_{v,\xi}\, dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] dv + \Delta^r U_{T,v}\, d\xi \tag{66}$$

$$\delta q = c_{p,\xi}\, dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] dP + \Delta^r H_{T,P}\, d\xi \tag{67}$$

unde $c_{P,\xi}$ este capacitatea calorică la presiune și compoziție constante; $\Delta^r H_{T,P}$ — entalpia de reacție. Considerînd funcția $v = f(T, P, \xi)$ și diferențiala dv:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi, \tag{68}$$

se înlocuiește ecuația (68) în ecuația (66) și se compară cu ecuația (67) obținînd:

$$\Delta^r H_{T,P} = \Delta^r U_{T,v} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T} \tag{69}$$

Utilizînd notația:

$$\Delta^r V_{T,P} = \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T} \tag{70}$$

se obține relația de legătură între efectul termic izobar și izocor al unei reacții chimice:

$$\Delta^r H_{T,P} = \Delta^r U_{T,v} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] \Delta^r V_{T,P} \tag{71}$$

$\Delta^r V_{T,P}$ este o mărime termodinamică de reacție care se calculează ca și $\Delta^r U_{t,v}$ și $\Delta^r H_{T,P}$ prin relația:

$$\Delta^r V_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{V}_i \tag{72}$$

$\bar{V}_i$ este volumul parțial molar al componentului i. În cazul în care participanții la reacție sînt faze monocomponente sau componenți ai unor soluții ideale, $\Delta^r V_{T,P}$ este egal cu suma algebrică a volumelor componenților puri:

$$\Delta^r V_{T,P} = \sum_i \nu_i V^0_i \tag{73}$$

Pentru reacții la care participă gaze ideale, deoarece $\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = 0$, ecuația (71) devine:

$$\Delta^r H_{T,P} = \Delta^r U_{T,v} + P \Delta^r V_{T,P} \tag{74}$$

Folosind ecuaţia de stare a gazelor ideale se poate scrie:

$$p\Delta V = (\Delta\nu_i)RT,\ \Delta\nu_i = \Sigma\nu_i \qquad (75)$$

şi se pot remarca situaţiile:

$(\sum_i \nu_i) > 0$ (reacţia decurge cu mărire de volum) $\quad \Delta^r H_{T,P} > \Delta^r U_{T,v}$

$(\sum_i \nu_i) < 0$ (reacţia decurge cu micşorare de volum) $\quad \Delta^r H_{T,P} < \Delta^r U_{T,v}$

$(\sum_i \nu_i) = 0$ (reacţia decurge fără variaţie de volum) $\quad \Delta^r H_{T,P} = \Delta^r U_{T,v}$

Efectul termic izocor al reacţiilor chimice are valori cuprinse între $\pm$ 1250 kJ.

Exemplu de calcul. Efectul termic izobar al reacţiei de conversie a metanului în acetilenă este 376,45 kj la 298 K. Să se calculeze efectul termic al reacţiei în condiţii de v = constant, considerînd comportare ideală a gazelor:

$$2CH_4(g) = C_2H_2(g) + 3H_2(g).$$

Conform ecuaţiei (74):

$$\Delta^r U_{T,v} = \Delta^r H_{T,P} - P\Delta^r V$$

$$P\Delta^r V = \Sigma\nu_i RT = 2 \cdot 8{,}31 \cdot 298 = 4953\ \text{J}$$

$$\Delta^r U_{T,v} = 376\,450 - 4953 = 371{,}49\ \text{kJ}$$

Variaţia efectului izocor de reacţie cu parametrii de stare T şi v se obţine folosind ecuaţiile (18 *a*, *b*, *c*). Aplicînd funcţiei de stare $u = f(T, v, \xi)$ proprietatea:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial \xi} = \frac{\partial u}{\partial \xi \partial v} \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial \xi} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi dT} \qquad (76)$$

se obţin ecuaţiile lui Clausius:

$$\left(\frac{\partial(\Delta^r U_{T\,v})}{\partial T}\right)_{v,\xi} = \left(\frac{\partial c_{v,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,v} \qquad (77)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta^r U_{T,v})}{\partial v}\right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial(l_{T,\xi} - P}{\partial \xi}\right)_{T,v} \qquad (78)$$

Ecuaţia (77), mai cunoscută sub numele de ecuaţia lui Kirchhoff, exprimă în forma diferenţială, variaţia lu $\Delta^r U_{T,v}$ cu temperatura. Ecuaţia (78), obţinută pentru prima dată de De Donder, exprimă variaţia efectului izocor de reacţie cu volumul. Dacă se notează:

$$\left(\frac{\partial c_{v,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r C_v. \qquad (79)$$

integînd şi simplificînd notaţiile rezultă ecuaţia prin care se poate calcula efectul termic la o temperatură T_2, dacă se cunoaşte efectul termic la o temperatură T_1:

$$(\Delta^r U_{T,v})_{T_2} = (\Delta^r U_{T,v})_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta^r C_v(T)\,dT;\ v = \text{const} \qquad (80)$$

$\Delta^r C_v$ este o mărime termodinamică de reacţie: capacitatea calorică molară de reacţie la volum constant. Este egală ca şi alte mărimi de reacţie cu variaţia stoechiometrică a capacităţii calorice parţial molare ale participanţilor la reacţie:

$$\Delta^r C_v = \sum_i \nu_i \bar{C}_{v,i} \qquad (81)$$

sau $\Delta^r C = \sum_i \nu_i C^0_{v,i}$ (82)

pentru participanţi în stare pură sau cu comportare ideală. Aplicarea practică a ecuaţiilor (77) (78) pentru cazul cel mai general este mai dificilă, dar ecuaţiile se folosesc în cazul particular al comportării ideale a participanţilor la reacţie (efect de amestecare nul). Pentru variaţia cu volumul a energiei interne de reacţie se foloseşte ecuaţia (78). În cazul variaţiei cu temperatura se foloseşte frecvent ecuaţia (80) în care $\Delta^r C_v$ este exprimată în forma (82). Dacă pe intervalul de temperatură, unul din participanţi îşi schimbă starea de agregare alotropă sau polimorfă se poate proceda ca în cazul entalpiei de reacţie, dacă se cunosc datele necesare sau se folosesc metode indirecte.

Bibl.: Dodge, B., *Chemical engineering thermodynamics*, Mc Graw Hill Company Inc., New York—London, 1944; Prigogine, I., Defay, R., *Chemical thermodynamics*, Longmans Green and Co., London—New York, Toronto, 1954; Glasstone, S., *Teoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1961; Kirkwood, J. G., Oppenheim, I., *Chemical thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New York, 1961; Everdell, M. H., *Introduction to chemical thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cuban del Libero, 1965; Vidal, Y., *Cours de thermodinamique*, Exercices I, II, Inst. Français du Petrol, 1966; Balzhiser, RE, Samuels, M. R., Eliassen, J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Karapetyants, M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Săndulescu D., *Chimie fizică*, vol. I., Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979; Sternberg, S., Landauer, Ortansa, Mateescu, C., Geană, D., Vişan T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981; Murgulescu, I., Vilcu, Rodica, *Introducere în Chimia fizică*, vol. III, *Termodinamica Chimică*, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1982;

ENERGIE LIBERĂ, mărime definită termodinamic prin ecuaţia: $f = u - Ts$, numită şi potenţial termodinamic izoterm—izocor sau energie liberă Helmholtz. Relaţiile stabilite în cadrul principiului II al termodinamicii arată că în sisteme izolate (fără schimb de energie şi masă cu exteriorul), entropia constituie criteriu de echilibru şi de evoluţie a proceselor spontane din sistem. Majoritatea proceselor fizicochimice însă se desfăşoară în sisteme neizolate: închis (care schimbă energie cu exteriorul) sau deschis (care schimbă energie şi masă). De aceea a fost necesar să se stabilească alte criterii de echilibru şi evoluţie a proceselor în aceste sisteme. Funcţiile termodinamice ce pot furniza informaţii cu privire la evoluţia şi condiţiile de echilibru a sistemelor se numesc potenţiale termodinamice. Exemple de potenţiale termodinamice pentru sisteme închise sînt: energia internă pentru condiţii de entropie şi volum constante, entalpia pentru entropie şi presiune constantă, ambele mai puţin utilizate

practic. Helmholtz introduce funcţia termodinamică, e. l., definită prin ecuaţia :

$$f = u - Ts \tag{1}$$

în care f, u, s sînt respectiv e. l., energia internă şi entropia sistemului ; T — temperatura absolută.
Diferenţiind, se obţine ecuaţia :

$$df = du - sdT - Tds \tag{2}$$

Pentru sisteme închise în care au loc procese ireversibile, în general reacţii chimice sau transformări de fază şi în cazul de faţă o reacţie chimică, variaţia de energie internă a sistemului este, conform principiilor I şi II ale termodinamicii :

$$du = Tds - Pdv - \delta q' \tag{3}$$

în care Pdv este lucrul de volum, $\delta q'$ — căldura necompensată. După De Donder :

$$\delta q' = Ad\xi \geqslant 0 \tag{4}$$

în care A este afinitatea chimică a reacţiei : ξ — avansarea reacţiei. Dacă în sistem au loc numai procese reversibile, ce duc la o stare de echilibru :

$$\delta q' = 0 \tag{4 a}$$

În cazul în care în sistem au loc procese ireversibile :

$$\delta q' > 0 \tag{4 b}$$

Atunci combinînd ecuaţiile (2) şi (3) se obţine :

$$df = - sdT - Pdv - \delta q' \tag{5}$$

În condiţii de T şi v constante :

$$\delta q' = - df_{T,v} = 0 \text{ pentru procese reversibile} \tag{6 a}$$

$$\delta q' = - df_{T,v} > 0 \text{ pentru procese ireversibile} \tag{6 b}$$

Conform ecuaţiilor (6a) şi (6b), funcţia introdusă de Helmholtz poate constitui un criteriu de echilibru şi de evoluţie a proceselor spontane în condiţii de T şi v constante. Din acest motiv, funcţia s-a numit potenţial termodinamic izoterm-izocor. Relaţiile (6a, b) reunite duc la expresia :

$$df_{T,v} \leqslant 0 \tag{7}$$

Astfel, într-un sistem închis, la T şi v constante, pot avea loc numai acele procese însoţite de o scădere a e.l. a sistemului ; la echilibru e. l. a sistemului este minimă şi se menţine la o valoare constantă.

Obs. Similar pentru condiţii de T şi P s-a introdus funcţia entalpie liberă (v. *Entalpie liberă*).

Ecuaţia (4) a fost obţinută de De Donder pe baza conceptului lui Clausius de „căldură necompensată", mărime ce reprezintă diferenţa dintre căldura schimbată cu exteriorul într-un proces ireversibil şi căldura schimbată cu exteriorul într-un proces reversibil corespunzător. O altă cale de obţinere a ecuaţiei (4), folosită de Schotky, Ulich şi Wagner, este aceea care utilizează diferenţierea dintre lucrul reversibil şi ireversibil. Astfel, conform principiilor I şi II ale termodinamicii, variaţia de energie internă este egală cu suma dintre căldura şi lucrul primit de sistem :

$$du = \delta q + \delta l \tag{8}$$

şi variaţia de entropie este :

$$ds > \frac{\delta q}{T} \tag{9}$$

sau unind ambele ecuaţii :

$$\delta l \geqslant du - Tds \tag{10}$$

în care semnul (=) se referă la procese reversibile iar inegalitatea la procese ireversibile. În cazul particular al proceselor izoterme din ecuaţiile (2) şi (10), se obţine :

$$\delta l \geqslant df \quad \text{pentru } T = \text{const} \tag{11}$$

Pentru un sistem ce trece din starea (1) în starea (2) printr-un proces ireversibil, se poate scrie :

$$\delta l_{irev} > df, \ T = \text{const} \tag{12 a}$$

Schottky şi colab. presupun că există întotdeauna între 2 stări infinitezimale apropiate o cale reversibilă prin care se poate realiza procesul şi pentru care :

$$\delta l_{rev} = df, \ T = \text{const} \tag{12 b}$$

Din relaţiile (12 a) şi (12 b) rezultă că :

$$\delta l_{irev} > \delta l_{rev} \tag{13}$$

Diferenţa între cele două valori ale lucrului este o măsură a ireversibilităţii procesului. În cazul proceselor izoterme ea este egală cu produsul $Ad\xi$, conform ecuaţiilor (3) şi (4). De remarcat că pentru procese neizoterme supoziţia lui Schottky nu mai este valabilă pe cînd metoda lui De Donder este aplicabilă pentru orice tip de proces ireversibil. Din relaţiile (12 a, b) rezultă că e. l. este o măsură a lucrului efectuat de sistem, la T = const, cu semnul (—) dacă considerăm lucrul cedat de sistem :

$$df_T \leqslant - \delta l \tag{14}$$

Se poate arăta că în condiţii în care sistemul produce şi lucru util (δl_u), ce reprezintă orice lucru în afară de lucru de volum, de exemplu lucru electric, al forţelor superficiale etc., variaţia de energie liberă este :

$$df_T \leqslant - (\delta l + \delta l_u) \tag{15 a}$$

şi

$$df_{T,v} \leqslant - \delta l_u \tag{15 b}$$

deci e. l. este o măsură a lucrului util pe care un sistem poate să-l efectueze într-un proces izoterm—izocor.

I. Reunind ecuaţiile (2) şi (3) se obţine expresia diferenţială a e. l. pentru un sistem închis cu o reacţie chimică:

$$df = -sdT - Pdv - Ad\xi. \tag{16}$$

Din relaţia (1), de definiţie în raport cu funcţiile de stare u şi s, şi din relaţia (8) rezultă că e. l. este o funcţie de stare dependentă de variabilele independente T, v, ξ:

$$f = f(T, v, \xi) \tag{17}$$

E. l. este o funcţie de stare extensivă, ce depinde de cantitatea de substanţă. Se va nota cu f, funcţia extensivă exprimată în unităţi de energie: J, eventual cal. Raportată la cantitatea de substanţă, ea este exprimată în $J \cdot mol^{-1}$, $J \cdot kg^{-1}$. De obicei se preferă funcţia intensivă molară, notată cu F. Între cele două mărimi există relaţia: $F = f/n$, în care n este cantitatea de substanţă exprimată în număr de moli. Diferenţiala totală a funcţiei este:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,\xi} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,\xi} dv + \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} d\xi \tag{18}$$

Comparînd între ele ecuaţiile (16) şi (18) se obţin expresiile derivatelor parţiale ale e. l. cu parametrii de stare:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,\xi} = -s \tag{19 a}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,\xi} = -P \tag{19 b}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} = -A \tag{19 c}$$

Derivata parţială a e. l. cu avansarea în condiţii de T şi v constante este o mărime termodinamică de reacţie şi reprezintă e. l. de reacţie, $\Delta^r F_{T,v}$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r F_{T,v} \tag{20 a}$$

Deci în condiţii de T, v constant, afinitatea chimică este egală cu variaţia de e. l. de reacţie:

$$A = -\Delta^r F_{T,v} \tag{20 b}$$

E. l. fiind o funcţie de stare se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T}\right) \text{ etc.} \tag{21}$$

Aplicînd această proprietate funcţie f exprimată prin ecuaţia (16) se obţin ecuaţiile următoare, utile în calcule termodinamice:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v,\xi} \tag{22 a}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v,\xi} \tag{22 b}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_{T,\xi} \tag{22 c}$$

Prin înlocuirea relaţiei (19 a) în relaţia (1) se obţine:

$$f = u + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,\xi} \tag{23}$$

Împărţind cu T^2 şi aranjînd termenii rezultă:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,\xi} - \frac{f}{T^2} = -\frac{u}{T^2} \tag{24}$$

sau

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{f}{T}\right)}{\partial T}\right]_{v,\xi} = -\frac{u}{T^2} \tag{25}$$

Ecuaţiile (23) şi (25) se numesc ecuaţii Gibbs-Helmholtz care exprimă variaţia e. l. cu temperatura, utile mai ales în cazul e. l. de reacţie. Ecuaţii similare se obţin şi pentru funcţiile entalpie liberă şi afinitate chimică. Pe baza ecuaţiilor obţinute se poate calcula variaţia de e. l. cu parametrii de stare, în procese finite. Astfel prin integrare rezultă:

$$\Delta f = -\int_{T_1}^{T_2} s(T)\, dT, \quad v = \text{const}, \quad \xi = \text{const} \tag{26 a}$$

şi

$$\Delta\left(\frac{f}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{u(T)}{T}\, dT, \quad v = \text{const}, \quad \xi = \text{const} \tag{26 b}$$

$$\Delta f = -\int_{v_1}^{v_2} P dv, \quad T = \text{const}, \quad \xi = \text{const} \tag{27}$$

$$\Delta f = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta^r F_{T,v}(\xi)\, d\xi, \quad T = \text{const}, \quad v = \text{const} \tag{28}$$

De remarcat în ecuaţiile (26, a, b), că entropia şi energia internă sînt funcţii de temperatură care se obţin cunoscînd expresiile capacităţilor calorice la volum constant funcţie de temperatură (v. *Entropie*, *Energie internă*).

II. Pentru sisteme închise în care au loc mai multe reacţii chimice, expresia căldurii necompensate este:

$$\delta q' = \sum_j A_j d\xi_j \geq 0 \qquad (29)$$

Variaţia e. l., exprimată prin ecuaţia (16), devine:

$$df = -sdT - Pdv - \sum_j A_j d\xi_j \qquad (30)$$

iar ecuaţiilor (22) li se mai adaugă încă o ecuaţie:

$$\left(\frac{\partial A_j}{\partial \xi_{j'}}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial A_{j'}}{\partial \xi_j}\right)_{T,v} \quad j, j' = 1, 2 \ldots r \qquad (31)$$

unde A_j este prin definiţie afinitatea chimică a reacţiei j iar ξ_j — avansarea reacţiei.

III. În cazul sistemelor închise, în care au loc numai procese reversibile, e. l. este o funcţie numai de parametrii T şi v:

$$f = f(T, v) \qquad (32)$$

Ecuaţia (16) ia forma:

$$df = -sdT - Pdv \qquad (33\,a)$$

sau folosind mărimile molare

$$dF = -SdT - PdV \qquad (33\,b)$$

diferenţiala totală a funcţiei fiind:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \qquad (34)$$

Similar cu cazul general, se stabilesc expresiile derivatelor parţiale ale funcţiei:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (35\,a)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \qquad (35\,b)$$

şi ecuaţia Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (36)

De asemenea se stabilesc ecuaţiile Gibbs-Helmholtz:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (37)$$

şi

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{U}{T^2} \qquad (38)$$

Pentru procese finite, variaţia e.l. cu temperaturile şi presiunea este exprimată de relaţiile:

$$\Delta F = -\int_{T_1}^{T_2} S(T)dT, \quad V = \text{const} \qquad (39\,a)$$

şi

$$\Delta\left(\frac{F}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{U(T)}{T} dT, \quad P = \text{const} \qquad (39\,b)$$

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} PdV, \quad T = \text{const} \qquad (40)$$

IV. Pentru sisteme deschise, care schimbă în afară de energie şi masă cu exteriorul, v. *Potenţial chimic*.

E.l. de reacţie este acea mărime termodinamică de reacţie, definită ca variaţia **e.l.** a unui sistem produsă de variaţia cu un mol a avansării (care să nu afecteze compoziţia fazelor) la temperatură şi volum constant (v. relaţia 20 *a*):

$$\Delta^r F_{T,v} = \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} \qquad (41)$$

E.l. de reacţie, definită în condiţii de T şi v constante, este similară funcţiei entalpiei de reacţie, $\Delta^r G_{T,P}$, definită în condiţii de T şi P constante. Deoarece condiţiile T şi P sînt mai frecvente, funcţia $\Delta^r G_{T,P}$ este mai folosită. Tratarea termodinamică a celor două funcţii este similară, obţinîndu-se ecuaţii asemănătoare. Astfel, e.l. de reacţie se poate exprima prin relaţia:

$$\Delta^r F_{T,v} = \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{T,v} \frac{\partial n_i}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{F}_i \qquad (42\,a)$$

în care s-a notat derivata parţială la T şi v constante a funcţiei extensive cu numărul de moli n_i pentru participantul i la reacţie, prin $\bar{F}_i$ şi $dn_i/d\xi = \nu_i$; ν_i este coeficientul stoechiometric. Reacţia chimică este simbolizată prin relaţia:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad \begin{matrix} \nu_i < 0 \text{ pt. reactanţi} \\ \nu_i > 0 \text{ pt. produşi} \end{matrix} \qquad (42\,b)$$

Valoarea mărimii standard a **e.l.** de reacţie se defineşte similar ca şi entalpia liberă de reacţie, ca fiind suma algebrică a entalpiilor libere molare ale participanţilor la reacţie în stare pură, multiplicate cu coeficienţi stoechiometrici:

$$\Delta^r F^0_{T,v} = \sum_i \nu_i F^0_i \qquad (43)$$

Definirea noţiunii standard, în alte condiţii decît T şi P, prezintă dificultăţi, din care cauză nu se prea foloseşte; totuşi folosirea mărimilor standard izoterm-izocore poate fi utilă pentru reacţii în soluţii, în care toţi participanţii sînt substanţe dizolvate, dacă se neglijează variaţia cu presiunea şi se alege starea standard de tip molar pentru concentraţie.

Pentru o temperatură T, e.l. de reacție este legată de energia internă și entropia de reacție prin relația:

$$\Delta^r F_{T,v} = \Delta^r U_{T,v} - T\Delta^r S_{T,v} \tag{44}$$

relație demonstrată la entropie (v. ecuațiile (29 *c*), (36)). $\Delta^r S_{T,v}$ este entropia de reacție la T și v constante. Folosind această ecuație se poate calcula $\Delta^r F_{T,v}$ ca mărime generală sau ca mărime standard. Experimental, $\Delta^r F_{T,v}$ se determină, în general, din măsurători de t.e.m. ale elementelor galvanice și din date de echilibru chimic ca și $\Delta^r G_{T,P}$. Variația cu temperatura și volumul a e.l. de reacție rezultă din ecuațiile (22 *b* și *c*), în care $A = -\Delta^r F_{T,P}$:

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r F_{T,v})}{\partial T}\right]_{v,\xi} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} \tag{45}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r F_{T\ v})}{\partial v}\right]_{T,\xi} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,v} \tag{46}$$

Deoarece:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r S_{T,v} \tag{47}$$

se obține:

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r F_{T,v})}{\partial T}\right]_V = -\Delta^r S_{T,v} \tag{48}$$

Prin integrarea ecuației rezultă, simplificînd notațiile:

$$\Delta^r F_{T_2} = \Delta^r F_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta^r S(T)\,\mathrm{d}T,\ v = \text{const.} \tag{49}$$

Ecuația (49) permite calcularea e.l. de reacție la o temperatură T_2, dacă se cunoaște e.l. de reacție la o temperatură de referință T_1 și funcția $\Delta^r S_{T,v}(T)$. Combinînd relațiile (44) și (48) se obțin ecuațiile Gibbs—Helmholtz pentru e.l. de reacție:

$$\Delta^r F_{T,v} = \Delta^r U_{T,v} + T\left(\frac{\Delta^r F_{T,v}}{\delta T}\right)_v \tag{50}$$

și

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta^r F_{T\ v}}{T}\right)}{\partial T}\right]_v = -\frac{\Delta^r U_{T,v}}{T^2}. \tag{51}$$

Prin integrare, rezultă o nouă ecuație, în afară de ecuația (49), ce permite calcularea valorii funcției la o temperatură T_2, dacă se cunoaște valoarea la o temperatură T_1, la volum constant:

$$\frac{\Delta^r F}{T_2} = \frac{\Delta^r F}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta^r U(T)}{T^2}\,\mathrm{d}T,\ v = \text{const} \tag{52}$$

Bibl.: Dodge, B., *Chemical engineering thermodynamics*, McGraw Hill Company Inc., New York—London, 1944; Prigogine, I., Defay, R., *Chemical termodynamics*, Longmans Green and Co., London—New York, Toronto, 1954; Glasstone, S., *Teoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1961; Everdell, M. H., *Introduction to chemical thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cubano del Libero, 1965; Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, California, 1971; Balzhiser, R. F., Samuels, M. R., Eliassen, J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Karapetyants, M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Sternberg, S., Landauer, Ortansa, Mateescu, C., Geană, D., Vișan, T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Murgulescu, I., Vîlcu, Rodica, *Introducere în chimia fizică*, vol. III, *Termodinamica Chimică*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1982.

ENERGIE NUCLEARĂ, energie care se obține din procesul de fisiune a nucleelor de uraniu-235 sau plutoniu-239 ori din procesul de fuziune a nucleelor de hidrogen cu cele de tritiu, de deuteriu cu deuteriu și a celor de deuteriu cu tritiu. Încă din 1905, A. Einstein, căutînd să explice efectul fotoelectric, a ajuns la concluzia că *masa și energia sînt echivalente*, conform relației fundamentale:

$$E = mc^2 \tag{1}$$

în care E este energia, m — masa considerată și c — viteza luminii în vid ($3 \cdot 10^8$ m/s).

I. **Fisiunea nucleelor de** ^{235}U are loc atunci cînd neutronii termici (cu energia cinetică foarte mică, de ordinul a 0,025 eV) interacționează cu nucleele respective conform schemei:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \mathrm{C} \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}\mathrm{X} + {}^{A_2}_{Z_2}\mathrm{Y} + \nu\,{}^{1}_{0}n + Q + \gamma \tag{2}$$

în care X și Y sînt fragmentele de fisiune, A_1 și A_2 — numerele de masă ale acestor fragmente, Z_1 și Z_2 — numerele de ordine sau sarcinile fragmentelor de fisiune, ν — numărul neutronilor secundari rezultați din reacția de fisiune, Q — energia cinetică a fragmentelor de fisiune și a neutronilor secundari de circa 200 MeV, γ — radiațiile gamma emise în urma fisiunii, C — nucleul compus. Dacă însumăm $Z_1 + Z_2$ din schema (2) se obține numărul 92, adică suma numerelor de ordine (atomice) ale fragmentelor de fisiune X și Y este egală cu numărul Z al uraniului. Dacă însă însumăm valorile maselor exacte ale reactanților și produșilor din relația (2) nu se obține valoarea exactă a masei atomice egală cu 235 a uraniului, ci o altă valoare mai mică (v. *Defect de masă*). Această „pierdere" de masă de repaus este echivalentă cu eliberarea unei energii de aproximativ 200 MeV per act de fisiune, conform relației (1), din care 165 MeV se eliberează chiar în momentul fisiunii, iar 35 MeV reprezintă energia de dezintegrare radioactivă a fragmentelor de fisiune. Pentru a ilustra degajarea enormei e.n. luăm ca exemplu atomul de heliu. Nucleul acestuia este constituit din 2 protoni și 2 neutroni (helionul sau particula α). Conform valorilor maselor individuale ale protonului și neutronului, masa nucleului de heliu ar trebui să fie deci: $m = 2\times 1{,}00758 + 2\times 1{,}00893 = 4{,}03302$, pe cînd în realitate ea este numai de $m = 4{,}00280$. Diferența de 0,03022 unități de masă s-a degajat la formarea heliului

Pentru o temperatură T, e.l. de reacție este legată de energia internă și entropia de reacție prin relația:

$$\Delta^r F_{T,v} = \Delta^r U_{T,v} - T\Delta^r S_{T,v} \tag{44}$$

relație demonstrată la entropie (v. ecuațiile (29 *c*), (36)). $\Delta^r S_{T,v}$ este entropia de reacție la T și v constante. Folosind această ecuație se poate calcula $\Delta^r F_{T,v}$ ca mărime generală sau ca mărime standard. Experimental, $\Delta^r F_{T,v}$ se determină, în general, din măsurători de t.e.m. ale elementelor galvanice și din date de echilibru chimic ca și $\Delta^r G_{T,P}$. Variația cu temperatura și volumul a e.l. de reacție rezultă din ecuațiile (22 *b* și *c*), în care $A = -\Delta^r F_{T,P}$:

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r F_{T,v})}{\partial T}\right]_{v,\xi} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} \tag{45}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r F_{T,v})}{\partial v}\right]_{T,\xi} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,v} \tag{46}$$

Deoarece:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r S_{T,v} \tag{47}$$

se obține:

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r F_{T,v})}{\partial T}\right]_V = -\Delta^r S_{T,v} \tag{48}$$

Prin integrarea ecuației rezultă, simplificînd notațiile:

$$\Delta^r F_{T_2} = \Delta^r F_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta^r S(T)\,dT, \quad v = \text{const.} \tag{49}$$

Ecuația (49) permite calcularea e.l. de reacție la o temperatură T_2, dacă se cunoaște e.l. de reacție la o temperatură de referință T_1 și funcția $\Delta^r S_{T,v}(T)$. Combinînd relațiile (44) și (48) se obțin ecuațiile Gibbs—Helmholtz pentru e.l. de reacție:

$$\Delta^r F_{T,v} = \Delta^r U_{T,v} + T\left(\frac{\Delta^r F_{T,v}}{\delta T}\right)_v \tag{50}$$

și

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta^r F_{T,v}}{T}\right)}{\partial T}\right]_v = -\frac{\Delta^r U_{T,v}}{T^2}. \tag{51}$$

Prin integrare, rezultă o nouă ecuație, în afară de ecuația (49), ce permite calcularea valorii funcției la o temperatură T_2, dacă se cunoaște valoarea la o temperatură T_1, la volum constant:

$$\frac{\Delta^r F}{T_2} = \frac{\Delta^r F}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta^r U(T)}{T^2}\,dT, \quad v = \text{const} \tag{52}$$

Bibl.: Dodge, B., *Chemical engineering thermodynamics*, McGraw Hill Company Inc., New York—London, 1944; Prigogine, I., Defay, R., *Chemical termodynamics*, Longmans Green and Co., London—New York, Toronto, 1954; Glasstone, S., *Teoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1961; Everdell, M. H., *Introduction to chemical thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cubano del Libero, 1965; Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, California, 1971; Balzhiser, R. F., Samuels, M. R., Eliassen, J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Karapetyants, M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Sternberg, S., Landauer, Ortansa, Mateescu, C., Geană, D., Vișan, T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Murgulescu, I., Vilcu, Rodica, *Introducere în chimia fizică*, vol. III, *Termodinamica Chimică*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1982.

ENERGIE NUCLEARĂ, energie care se obține din procesul de fisiune a nucleelor de uraniu-235 sau plutoniu-239 ori din procesul de fuziune a nucleelor de hidrogen cu cele de tritiu, de deuteriu cu deuteriu și a celor de deuteriu cu tritiu. Încă din 1905, A. Einstein, căutînd să explice efectul fotoelectric, a ajuns la concluzia că *masa și energia sînt echivalente*, conform relației fundamentale:

$$E = mc^2 \tag{1}$$

în care E este energia, m — masa considerată și c — viteza luminii în vid ($3 \cdot 10^8$ m/s).

I. **Fisiunea nucleelor de ^{235}U** are loc atunci cînd neutronii termici (cu energia cinetică foarte mică, de ordinul a 0,025 eV) interacționează cu nucleele respective conform schemei:

$$^{235}_{92}U + {}^1_0n \rightarrow C \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}X + {}^{A_2}_{Z_2}Y + \nu\,{}^1_0n + Q + \gamma \tag{2}$$

în care X și Y sînt fragmentele de fisiune, A_1 și A_2 — numerele de masă ale acestor fragmente, Z_1 și Z_2 — numerele de ordine sau sarcinile fragmentelor de fisiune, ν — numărul neutronilor secundari rezultați din reacția de fisiune, Q — energia cinetică a fragmentelor de fisiune și a neutronilor secundari de circa 200 MeV, γ — radiațiile gamma emise în urma fisiunii, C — nucleul compus. Dacă însumăm $Z_1 + Z_2$ din schema (2) se obține numărul 92, adică suma numerelor de ordine (atomice) ale fragmentelor de fisiune X și Y este egală cu numărul Z al uraniului. Dacă însă însumăm valorile maselor exacte ale reactanților și produșilor din relația (2) nu se obține valoarea exactă a masei atomice egală cu 235 a uraniului, ci o altă valoare mai mică (v. *Defect de masă*). Această „pierdere" de masă de repaus este echivalentă cu eliberarea unei energii de aproximativ 200 MeV per act de fisiune, conform relației (1), din care 165 MeV se eliberează chiar în momentul fisiunii, iar 35 MeV reprezintă energia de dezintegrare radioactivă a fragmentelor de fisiune. Pentru a ilustra degajarea enormei e.n. luăm ca exemplu atomul de heliu. Nucleul acestuia este constituit din 2 protoni și 2 neutroni (helionul sau particula α). Conform valorilor maselor individuale ale protonului și neutronului, masa nucleului de heliu ar trebui să fie deci: $m = 2\times 1{,}00758 + 2\times 1{,}00893 = 4{,}03302$, pe cînd în realitate ea este numai de $m = 4{,}00280$. Diferența de 0,03022 unități de masă s-a degajat la formarea heliului

sub formă de energie în valoare de $4{,}5 \times 10^{-12}$J pe nucleu sau de $6{,}75 \times 10^{11}$J pe gram de heliu (ori 188 000 kW/h pe gramul de heliu). Dacă se consideră numai energia de fisiune de 165 MeV, aceasta echivalează cu o energie calorică de aproximativ $165 \times 16 \cdot 10^{-13} \simeq 2{,}64 \cdot 10^{-11}$ J/atom · g, ceea ce rezultă că pentru 1 kg de ^{235}U la fisiune se degajă o energie de $6{,}8 \cdot 10^{10}$ kJ, adică circa $1{,}6 \cdot 10^{10}$ kcal sau energia calorică echivalentă cu arderea a două milioane tone ($2 \cdot 10^9$kg) cărbune superior, cu o putere calorică de 8000 kcal/kg sau 3400 kJ/kg cărbune. Ca rezultat al fisiunii nucleare a uraniului-235 cu neutroni termici, se formează două grupe de fragmente nesimetrice din punct de vedere al maselor, avînd raportul aprox. 3 : 2; prima grupă cuprinde radionuclizii cu numărul de masă $A = 72-117$ (grupa ușoară), a doua (grupa grea) cuprinde radionuclizii cu $A = 119-161$. În total se formează peste 200 de radionuclizi proveniți de la cca 35 elemente. La un act de fisiune nucleară, conform schemei (2), fiecare din cei 2—3 neutroni emiși poate să producă, la rîndul lui, fisiunea unui alt nucleu de ^{235}U, de unde rezultă alți doi neutroni care la fel pot produce alte acte de fisiune, obținîndu-se o multiplicare a numărului de neutroni în ordinea 2, 4, 8, 16, 32 etc., care la rîndul lor pot produce o reacție de *fisiune în lanț*. Pentru ca reacția în lanț să se poată menține este necesar ca factorul de multiplicare al neutronilor „f" să fie pozitiv, și cel puțin egal cu 1, adică:

$$f = \frac{\text{neutroni de fisiune} - \text{neutroni pierduți}}{\text{neutroni utilizați}} > 1$$

Se observă că atunci cînd: $f < 1$ reacția în lanț nu are loc; $f = 1$ reacția în lanț are loc și avansează cu viteză constantă; $f > 1$ reacția în lanț se propagă cu viteză din ce în ce mai mare, ajungînd la explozie, dacă între timp nu se întreprind operații de reducere a numărului de neutroni prin captarea lor, în materiale, ca de exemplu cadmiul sau borul, care au o secțiune eficace de captare neutronică mare și, în final, după captare, se obține un izotop al cadmiului sau al borului și radiații γ:

$$^{112}_{48}Cd + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{113}_{48}Cd + \gamma \qquad (3)$$

Pentru aplicarea e.n. în scopuri pașnice, în special producerea de energie electrică, se folosesc instalații speciale numite reactori nucleari care sînt amplasați în instalații industriale complexe de producție de energie, numite centrale nucleare (v. *Centrală nucleară*). Reactorul nuclear, în principiu, este alcătuit dintr-o *zonă activă* situată în centrul lui în care se află *combustibilul nuclear* (bare de uraniu natural sau îmbogățit în ^{235}U) și *moderatorul* pentru termalizarea neutronilor și care poate fi grafitul în anumite tipuri de reactori cu ^{235}U, apa grea în cei cu uraniu natural, sau apa obișnuită. Zona activă este înconjurată de un strat de grafit avînd rolul de *reflector* al neutronilor, în scopul evitării pierderilor de neutroni și de a menține coeficientul $f > 1$. De asemenea, tot în zona activă, se află *agentul de răcire* care poate fi apa, apa grea, gaze CO_2 etc., care transportă energia calorică din circuitul primar rezultată din fisiunea nucleelor ^{235}U la un *schimbător de căldură* aflat în circuitul secundar care preia această energie calorică pentru a fi folosită la producerea de abur, necesar funcționării *turbinelor* care rotesc rotoarele *generatorilor de curent electric*. Alături de reactor se află un compartiment al pompelor (speciale) pentru vehicularea agentului de răcire din circuitul primar la schimbătorul de căldură, din circuitul secundar, plus un compartiment de comandă (automatizare) și control al reactorului și al funcționării tuturor agregatelor reactorului, cu sisteme de alarmă și indicatoare ale anumitor parametri de funcționare. Deoarece reacția de fisiune în lanț a ^{235}U poate să devină haotică (explozie), în zona activă, în anumite poziții, se introduc *bare de control* ale fluxului de neutroni; ele sînt făcute din cadmiu metalic sau din carbură de bor (CB_4). Zona activă este îmbrăcată de o structură rigidă din beton greu (cu barită sau cu beton + plăci de plumb și parafină) care are rolul de *protecție biologică*, în scopul atenuării radiațiilor γ, pînă la doza permisă precum și pentru captura neutronilor care eventual pot scăpa și traversa stratul de reflector. Actualmente există mai multe tipuri de reactori nucleari grupați în așa-zisele filiere nucleare (v. *Centrală nucleară*): A) *Filiera cu uraniu îmbogățit în ^{235}U*, care folosește ca material fisionabil ^{235}U și ^{238}U ca material fertil, iar ca moderator și agent de răcire apa. La rîndul ei, această filieră este divizată în subfiliere: reactori cu apă sub presiune (presurizați), reactori cu apă în fierbere (fierbători), reactori cu moderator din grafit și răcire cu gaze etc. La baza acestei filiere stă reacția nucleară de fisiune a ^{235}U produsă de neutronii termici (E 0,025 eV). În afara reacției de fisiune (1) a nucleelor de ^{235}U, în reactorii din această filieră mai au loc reacții de captură neutronică, dintre care mai importantă este cea de formare a ^{239}Pu și care este, la fel ca ^{235}U, un material fisionabil cu neutroni termici. Astfel la fiecare MW de energie degajată în urma fisionării a 1,2 g ^{235}U (fisiune + captură neutronică) se poate forma 1 g de ^{239}Pu, ca urmare a reacției

de captură $$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma \rightarrow {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu.$$

B) *Filiera cu uraniu natural și apă grea* folosește ca material fisionabil tot ^{235}U dar în concurență cu ^{239}Pu, care se formează în barele de uraniu natural ca urmare a reacției de captură neutronică descrisă mai sus și care asigură prin fisiunea nucleelor de plutoniu-239 circa 50% din energia calorică în centralele nucleare bazate pe această filieră. În calitate de moderator este apa grea D_2O și ca agent de răcire fie H_2O, fie D_2O.

C) *Filiera reactorilor cu neutroni rapizi* se deosebește de celelalte filiere prin aceea că energia neutronilor care amorsează și întreține reacția de fisiune în lanț este mai mare cu cîteva ordine de mărime, avînd un spectru de energii medii 0,15—1,0 MeV față de 0,02 eV a neutronilor termici (1 MeV = 10^6 eV). Drept material fisionabil se folosește ^{239}Pu obținut din ^{238}U prin captură neutronică. Prin intermediul acestei reacții nucleare la „arderea" a 1 kg plutoniu rezultă din materialul fertil introdus special o nouă cantitate de 1,4...1,7 kg plutoniu, care constituie un mare avantaj pentru această filieră fiindcă asigură un grad mare de conversie a ^{235}U (material fertil) în ^{239}Pu (material fisionabil). De aceea acești reactori se mai numesc și reactori reproducători *(breeder)*. Actualmente în lume există peste 300 centrale nucleare în funcțiune, distribuite în cca 23 țări, alte cca 320 sînt în construcție și peste 110 centrale sînt în proiectare sau comandate; în total peste 730 centrale nucleare repartizate în cca 36 țări din lumea întreagă.

II. **Fuziunea nucleară** este procesul prin care, la temperaturi foarte mari, de zeci de milioane grade, are loc unirea unor nuclee ușoare pentru a forma nuclee mai grele și simultan se pune în libertate o mare cantitate de energie. Reacțiile chimice,

după cum se știe, au loc atît la temperaturi de sute ori mii de grade cît și la temperatura normală. Nu același lucru se petrece în cazul reacțiilor de fuziune nucleară, numite și termonucleare. La temperatura normală nu se pot produce reacții de fuziune dar, la temperaturi foarte mari, se formează un amestec ionizat, compus din nuclee și electroni. Viteza nucleelor și electronilor din acest amestec numit *plasmă* este foarte mare, corespunzînd la zeci de mii de electron volți (eV). Pentru comparație menționăm că temperatura termodinamică corespunzătoare unui eV este de circa 10 000 °C, de unde rezultă că reacțiile de fuziune (termonucleare) pot avea loc numai la temperaturi de zeci și sute de milioane de grade. Prin reacția de fuziune de exemplu a doi deuteroni (nuclee de deuteriu $^{2}_{1}H$) se formează un nucleu de heliu ($^{3}_{2}He$) și un neutron ($^{1}_{0}n$) sau un nucleu de tritiu ($^{3}_{1}H$) și un proton (p), cu o eliberare de energie de 3,3 MeV în prima variantă și de 4,0 MeV în cea de a doua. Această energie rezultă din echivalența diferenței de masă Δm conform relației (1) (v. *Defect de masă*) dintre suma maselor nucleelor inițiale și suma maselor nucleelor finale (rezultate din fuziune), ca de exemplu în fuziunea unui nucleu de deuteriu cu unul de tritiu (cea mai importantă) :

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

$$\Delta m = (2{,}014708 + 3{,}01700) - (4{,}0039 + 1{,}00893) =$$
$$= 0{,}018878$$

Unei unități atomice de masă îi corespunde energia de 931 MeV, deci energia eliberată la fuziunea nucleelor respective este : $E = 0{,}018878 \cdot 931 = 17{,}58$ MeV. În tabelul 1 se arată

Tabelul 1

Reacția de fuziune	Energia degajată, MeV	
	Totală	Utilă
$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n$	3,25	0,81
$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}p$	4,00	4,00
$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$	17,60	3,54
$^{3}_{2}He + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{1}p$	18,30	18,30
$^{6}_{3}Li + ^{1}_{1}p \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{2}He$	4,02	4,02
$^{6}_{3}Li + ^{2}_{1}H \rightarrow 2\,^{4}_{2}He$	22,40	22,40
$^{6}_{3}Li + ^{3}_{1}H \rightarrow 2^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$	16,10	—
$^{7}_{4}Be + ^{2}_{1}H \rightarrow 2^{4}_{2}He + ^{1}_{1}p$	16,70	16,70
$^{11}_{5}B + ^{1}_{1}p \rightarrow 3^{4}_{2}He$	8,70	8,70

unele reacții de interes termonuclear și energiile eliberate. Pentru realizarea reacțiilor de fuziune la temperaturi de zeci și sute de milioane de grade se folosesc instalații în care se poate exercita un control asupra energiei eliberate, de tip *Tokamak* sau *Stellarator*, ambele în sistem închis, care în perioada actuală se află în stadiu de cercetare. Pentru a deveni utilizabile la scară industrială, în scopul producerii de curent electric, mai este necesară o intensă și dificilă muncă de cercetare și experimentare ce se poate întinde pe o perioadă de 1—2 decenii. În formă necontrolată, reacția termonucleară (fuziune) a fost utilizată prima dată în bomba cu hidrogen, reacție ce se produce în cîteva milionimi de secundă. Calculele arată că, pentru realizarea reacției termonucleare *autoîntreținute*, este necesară îmbunătățirea parametrilor actualelor instalații în sensul creșterii temperaturii de la 40...100 milioane grade cît pot da cele experimentale sau în curs de construcție, la 200 milioane grade, cu o densitate a plasmei de 10^{15} particule/cm^3, cu un volum de 15...20 l și cu un timp de reținere (confinare) de 1 s. Actualmente, acești parametri sînt atinși doar pînă la valorile : temperatura : 10...40 milioane grade, densitatea : 10^{11}...10^{13} particule/cm^3, timpul de reținere de la cîteva zeci de milisecunde la 0,5 s. S-au format deja și unele grupuri de țări care într-o colaborare reciproc-avantajoasă efectuează programe de cercetare și experimentare în realizarea de instalații perfecționate și atingerea de parametri superiori în realizarea fuziunii controlate, codificate : ASDEX (*Axial Symmetric Diverter Experiment*), JET (*Joint European Torus*) la care participă mai multe țări europene, NET (*Next European Torus*), INTOR (*International Torus*) la care mai participă afară de unele țări ale Europei de vest și SUA, URSS și Japonia. În 1988, sub egida Agenției Internaționale pentru Energia Atomică de la Viena s-a inițiat o colaborare internațională în acest domeniu la care principalii participanți sînt SUA, URSS, Japonia și RFG. Majoritatea acestor programe sînt în stadiu de proiectare și construcția unor instalații perfecționate, bazate pe principiul *Tokamak* și *Stellarator* în care se prevede folosirea laserilor cu iod pentru obținerea de impulsuri în plasmă cu o durată de cîteva nanosecunde și cu energii de 1TJ. Principiul funcționării instalațiilor pentru fuziune este următorul : Gazul destinat reacției de fuziune de exemplu format din deuteriu și tritiu (ambii sînt izotopi gazoși ai hidrogenului) este injectat, după accelerarea particulelor, într-un ciclotron sau un alt tip de accelerator, în tubul inelar (torul) instalației care are o înfășurătoare electromagnetică compusă din bobine magnetice cu geometrie toroidală pentru crearea unui cîmp magnetic axial. În tor, gazul este încălzit prin crearea de impulsuri de intensitate foarte mare, de cca 200 000—300 000 A de la condensatori cu o tensiune de zeci de mii de volți cu o durată de mimi de secundă, care produc o ionizare și o încălzire și astfel gazul confinat primește o mișcare în jet dirijată de un cîmp magnetic, astfel ca jetul de gaz ionizat (plasmă) să nu lovească pereții torului ci să circule în interiorul lui. Încălzirea gazului se mai poate face și prin folosirea rezistențelor ohmice cu curenți de inducție, cu curenți de înaltă frecvență sau prin încălzirea ciclotronică, în care electronii sînt accelerați la o putere generată de 200 kW iar plasma atinge o temperatură în final de peste 10^6K, și o densitate de circa 10^{13} particule/cm^3. Există două variante în construcția instalațiilor de fuziune, una după principiul Tokamak în care, concentric, tubul inelar are poziționată o bobină-transformator pentru crearea unui cîmp magnetic suplimentar de menținere a plasmei în centrul torului; a doua, după principiul Stellarator, în care bobina-transformator lipsește, dar torul are o înfășurătoare elicoidală care induce în acesta un cîmp magnetic ce obligă plasma să se deplaseze în spirală primind viteze foarte mari.

după cum se știe, nu loc atît la temperaturi de sute ori mii de grade cît și la temperatura normală. Nu același lucru se petrece în cazul reacțiilor de fuziune nucleară, numite și termonucleare. La temperatura normală nu se pot produce reacții de fuziune dar, la temperaturi foarte mari, se formează un amestec ionizat, compus din nuclee și electroni. Viteza nucleelor și electronilor din acest amestec numit *plasmă* este foarte mare, corespunzînd la zeci de mii de electron volți (eV). Pentru comparație menționăm că temperatura termodinamică corespunzătoare unui eV este de circa 10 000 °C, de unde rezultă că reacțiile de fuziune (termonucleare) pot avea loc numai la temperaturi de zeci și sute de milioane de grade. Prin reacția de fuziune de exemplu a doi deuteroni (nuclee de deuteriu $^{2}_{1}H$) se formează un nucleu de heliu ($^{3}_{2}He$) și un neutron ($^{1}_{0}n$) sau un nucleu de tritiu ($^{3}_{1}H$) și un proton (p), cu o eliberare de energie de 3,3 MeV în prima variantă și de 4,0 MeV în cea de a doua. Această energie rezultă din echivalența diferenței de masă Δm conform relației (1) (v. *Defect de masă*) dintre suma maselor nucleelor inițiale și suma maselor nucleelor finale (rezultate din fuziune), ca de exemplu în fuziunea unui nucleu de deuteriu cu unul de tritiu (cea mai importantă) :

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

$$\Delta m = (2{,}014708 + 3{,}01700) - (4{,}0039 + 1{,}00893) =$$
$$= 0{,}018878$$

Unei unități atomice de masă îi corespunde energia de 931 MeV, deci energia eliberată la fuziunea nucleelor respective este : $E = 0{,}018878 \cdot 931 = 17{,}58$ MeV. În tabelul 1 se arată

Tabelul 1

Reacția de fuziune	Energia degajată, MeV	
	Totală	Utilă
$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n$	3,25	0,81
$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}p$	4,00	4,00
$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$	17,60	3,54
$^{3}_{2}He + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{1}p$	18,30	18,30
$^{6}_{3}Li + ^{1}_{1}p \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{2}He$	4,02	4,02
$^{6}_{3}Li + ^{2}_{1}H \rightarrow 2\,^{4}_{2}He$	22,40	22,40
$^{6}_{3}Li + ^{3}_{1}H \rightarrow 2^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$	16,10	—
$^{7}_{4}Be + ^{2}_{1}H \rightarrow 2^{4}_{2}He + ^{1}_{1}p$	16,70	16,70
$^{11}_{6}B + ^{1}_{1}p \rightarrow 3^{4}_{2}He$	8,70	8,70

unele reacții de interes termonuclear și energiile eliberate. Pentru realizarea reacțiilor de fuziune la temperaturi de zeci și sute de milioane de grade se folosesc instalații în care se poate exercita un control asupra energiei eliberate, de tip *Tokamak* sau *Stellarator*, ambele în sistem închis, care în perioada actuală se află în stadiu de cercetare. Pentru a deveni utilizabile la scară industrială, în scopul producerii de curent electric, mai este necesară o intensă și dificilă muncă de cercetare și experimentare ce se poate întinde pe o perioadă de 1—2 decenii. În formă necontrolată, reacția termonucleară (fuziune) a fost utilizată prima dată în bomba cu hidrogen, reacție ce se produce în cîteva milionimi de secundă. Calculele arată că, pentru realizarea reacției termonucleare *autoîntreținute*, este necesară îmbunătățirea parametrilor actualelor instalații în sensul creșterii temperaturii de la 40...100 milioane grade cît pot da cele experimentale sau în curs de construcție, la 200 milioane grade, cu o densitate a plasmei de 10^{15} particule/cm^3, cu un volum de 15...20 l și cu un timp de reținere (confinare) de 1 s. Actualmente, acești parametri sînt atinși doar pînă la valorile : temperatura : 10...40 milioane grade, densitatea : 10^{11}...10^{13} particule/cm^3, timpul de reținere de la cîteva zeci de milisecunde la 0,5 s. S-au format deja și unele grupuri de țări care într-o colaborare reciproc-avantajoasă efectuează programe de cercetare și experimentare în realizarea de instalații perfecționate și atingerea de parametri superiori în realizarea fuziunii controlate, codificate : ASDEX (*Axial Symmetric Diverter Experiment*), JET (*Joint European Torus*) la care participă mai multe țări europene, NET (*Next European Torus*), INTOR (*International Torus*) la care mai participă afară de unele țări ale Europei de vest și SUA, URSS și Japonia. În 1988, sub egida Agenției Internaționale pentru Energia Atomică de la Viena s-a inițiat o colaborare internațională în acest domeniu la care principalii participanți sînt SUA, URSS, Japonia și RFG. Majoritatea acestor programe sînt în stadiu de proiectare și construcția unor instalații perfecționate, bazate pe principiul *Tokamak* și *Stellarator* în care se prevede folosirea laserilor cu iod pentru obținerea de impulsuri în plasmă cu o durată de cîteva nanosecunde și cu energii de 1TJ. Principiul funcționării instalațiilor pentru fuziune este următorul : Gazul destinat reacției de fuziune de exemplu format din deuteriu și tritiu (ambii sînt izotopi gazoși ai hidrogenului) este injectat, după accelerarea particulelor, într-un ciclotron sau un alt tip de accelerator, în tubul inelar (torul) instalației care are o înfășurătoare electromagnetică compusă din bobine magnetice cu geometrie toroidală pentru crearea unui cîmp magnetic axial. În tor, gazul este încălzit prin crearea de impulsuri de intensitate foarte mare, de cca 200 000—300 000 A de la condensatori cu o tensiune de zeci de mii de volți cu o durată de milimi de secundă, care produc o ionizare și o încălzire și astfel gazul confinat primește o mișcare în jet dirijată de un cîmp magnetic, astfel ca jetul de gaz ionizat (plasmă) să nu lovească pereții torului ci să circule în interiorul lui. Încălzirea gazului se mai poate face și prin folosirea rezistențelor ohmice cu curenți de inducție, cu curenți de înaltă frecvență sau prin încălzirea ciclotronică, în care electronii sînt accelerați la o putere generată de 200 kW iar plasma atinge o temperatură în final de peste 10^6K, și o densitate de circa 10^{13} particule/cm^3. Există două variante în construcția instalațiilor de fuziune, una după principiul Tokamak în care, concentric, tubul inelar are poziționată o bobină-transformator pentru crearea unui cîmp magnetic suplimentar de menținere a plasmei în centrul torului; a doua, după principiul Stellarator, în care bobina-transformator lipsește, dar torul are o înfășurătoare elicoidală care induce în acesta un cîmp magnetic ce obligă plasma să se deplaseze în spirală primind viteze foarte mari.

III. **Aplicaţii paşnice ale e.n.** Interacţiunea radiaţiilor nucleare cu substanţa, materializată în procesele de transmisie, atenuare, împrăştiere (difuzie), ionizare şi absorbţie—produse de radiaţiile α, β sau γ şi în procesele de împrăştiere, încetinire, reacţii nucleare şi de captură produse de neutroni, poate avea aplicaţii în domenii variate. O clasificare pe domenii a aplicaţiilor, în funcţie de procesele nucleare şi fenomenele produse de radiaţiile nucleare, este următoarea : a) procesele de transmisie, împrăştiere, atenuare, absorbţie a radiaţiilor α, β, γ au aplicaţii largi în: gammagrafie industrială, nivelmetrie, densimetrie, umidimetrie, grosimetrie, geofizică nucleară, etc. ; b) procesele de transmisie, încetinire, împrăştiere, absorbţie a neutronilor au aplicaţii în : analiză prin activare, umidimetrie, analiză compoziţională şi de puritate, geofizică nucleară, analize de poluare ; c) procesele de ionizare cu radiaţii β şi γ în : eliminarea de sarcini electrostatice în industria textilă, avertizoare de incendii etc. ; d) iradierile cu surse de radiaţii ionizante (intense) se utilizează în industria chimică pentru iniţierea unor reacţii chimice (polimerizări, grefări), îmbunătăţirea calităţii maselor plastice, sterilizarea de instrumente şi produse medicale (farmaceutice), conservarea produselor alimentare, stimularea germinaţiei în culturile agricole, inducerea de mutaţii genetice în plante şi legume, distrugerea unor paraziţi şi dăunători prin sterilizarea lor cu radiaţii (parazitologie), producerea de vaccinuri etc. Desigur, *principala aplicaţie* a **e.n.** este şi rămîne *producerea de* energie electrică (v. *Centrală nucleară*).

A. *Trasorii* (*indicatori*) *radioactivi* permit studierea unui proces, a unui mediu fizic sau a stării acestuia, prin intermediul radiaţiilor nucleare emise, putînd fi urmăriţi şi detectaţi ca atare cu aparatură radiometrică corespunzătoare. Procedeul presupune că trasorul radioactiv fiind introdus în mediul investigat participă la procesul cercetat, însoţindu-l în evoluţia lui şi transmiţînd *direct* informaţia instrumentului care îi urmăreşte prezenţa în zona cercetată, sau *indirect*, prin intermediul eşantioanelor prelevate din mediul (procesul) investigat. Pentru o imagine de ansamblu se enumeră mai jos posibilităţile folosirii metodelor cu trasori (indicatori) radioactivi în diferite domenii (v. *Elemente trasoare*).

În medicină şi biologie, folosirea trasorilor radioactivi în diverse produse radiofarmaceutice permite realizarea şi stabilirea diagnosticelor prin scintigrafie ori tomografie, radioterapia locală a unor organe sau zone prin iradieri controlate, cu doze mici, în scopul distrugerii unor tumori maligne ; de asemenea trasorii radioactivi însoţesc diverse studii şi cercetări privind comportarea organismului şi relaţiile metabolice la administrarea de medicamente (v. *Compuşi marcaţi* şi *Compuşi radiofarmaceutici*).

B. *Sursele de radiaţii gamma* (^{60}Co, ^{137}Cs etc.) care pot fi montate atît în instalaţii portabile cît şi stabile (fixe) au o largă utilizare în controlul nedestructiv — defectoscopia gamma — a pieselor şi a organelor de maşini, precum şi a sudurii în cadrul construcţiilor de maşini, şi a construcţiilor industriale. Defectoscopia gamma a intrat deja ca operaţie tehnologică curentă în toate tehnologiile construcţiilor de maşini şi industriale. Principiul metodei constă în expunerea obiectului de controlat la o sursă de radiaţii şi detectarea radiaţiilor după străbaterea materialului investigat pe un film radiografic, unde porţiunile de material necompactat neomogen ori fisurile apar întunecate, distincte, în funcţie de intensitatea radiaţiilor, durata de expunere şi de sensibilitatea filmului. Tehnica radiografică se aplică la investigarea structurii materialelor obţinute prin turnare, forjare, laminare, la controlul îmbinărilor sudate etc. Defectoscopia gamma s-a aplicat şi se mai aplică curent, în afara liniilor tehnologice din uzine şi fabrici, şi pe marile şantiere naţionale, la construcţiile industriale siderurgice, la construcţia podurilor peste Dunăre, în şantierele navale la construcţia navelor, la construcţia centralelor hidro- şi termoelectrice, nuclearoelectrice etc. Sursele de radiaţii gamma fixe, de mare intensitate, cu activitate de ordinul a 20 000—500 000 Ci sînt utilizate actualmente la sterilizarea instrumentelor şi a produselor medicale, la iniţierea unor reacţii chimice de polimerizare (polietilenă de înaltă puritate pentru materiale electroizolante), la conservarea produselor alimentare şi a cerealelor în silozuri. S-a dovedit experimental că sterilizarea la „rece", cu radiaţii nucleare, asigură distrugerea totală a tuturor microorganismelor.

C. *Fisiunea nucleară*, cu eliberarea controlată a energiei ; se produce în reactorii nucleari de cercetare şi în cei energetici, pentru producerea de curent electric. Fisiunea nucleară cu eliberare necontrolată a energiei, în care reacţiile „în lanţ" au loc cu degajarea spontană, explozivă, a unei cantităţi foarte mari de energie (de un milion de ori mai mare decît în cazul exploziei trotilului), constituie aplicaţii ale exploziilor nucleare (v. *Explozie nucleară*). Fisiunea nucleară folosită în exploziile nucleare în scopuri paşnice are aplicaţii în construcţii de baraje, diguri, porturi şi autostrăzi, decopertări de zăcăminte, escavări pentru rezervoare de apă, pentru canale etc. Exploziile nucleare subterane au aplicaţii în stimulări de zăcăminte de ţiţei şi gaze, construirea de depozite subterane pentru stocări de gaze lichefiate, deşeuri radioactive etc., pentru stingerea incendiilor subterane, a sondelor aprinse, etanşări ale scăpărilor de gaze sau lichide în subteran. Un viitor de intense utilizări ale fisiunii nucleare îl constituie reactorii nucleari energetici pentru producerea energiei electrice (v. *Centrală nucleară*), precum şi în reactorii pentru propulsie a navelor, avioanelor şi a vehiculelor cosmice.

Bibl. : Ciplea, L. I., *Procese termonucleare*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975 ; Petrosianţ, A. M., *De la cercetările de laborator la industria atomică*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1975 (trad. din lb. rusă) ; Gălăţeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1976 ; Balaban, A. T., Gălăţeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, Ligia, *Compuşi marcaţi şi radiofarmaceutici cu aplicaţii în medicina nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1979 ; Gălăţeanu, I., *Procese şi metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1981 ; Idem, *Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti şi Wiley, Chichester, 1988.

ENERGIE STOCATĂ (WIGNER), energie internă a reţelei cristaline a grafitului produsă ca urmare a deplasării atomilor din reţea, în poziţii interstiţiale metastabile, sub acţiunea neutronilor, în reactorii nucleari. Această **e.s.** creşte în timp pînă la o anumită limită cînd are loc o revenire a atomilor pe poziţiile lor normale, însoţită de o eliberare a energiei lor potenţiale sub formă de căldură. La temperaturi obişnuite, revenirea (recombinarea) se produce lent, dar viteza de revenire creşte odată cu creşterea temperaturii, adică procesul de revenire este accelerat prin încălzirea grafitului. Cantitatea de **e.s.**, denumită *energie Wigner*, depinde de temperatura de iradiere şi de intensitatea fluxului de neutroni rapizi. Practica de exploatare a reactorilor nucleari, mai ales ale celor din primele generaţii (^{235}U-grafit-apă), a dovedit că la temperaturi peste 750 K **e.s.** în grafit este mică, dar devine considerabilă la reactorii care funcţionează la temperaturi joase, de exemplu în jur de 500 K. Astfel grafitul, ca moderator şi reflector în unele tipuri de reactori nucleari, iradiat la diferite durate de timp, exprimate prin gradul de ardere a combustibilului, ca de exemplu la 659 MW zi/t şi 1190 MW zi/t la temperatura de iradiere de 300 K, degajă o **e.s.** de cca 4000 J/kg K şi, respectiv de circa 2000 J/kg K, prin încălzirea lui la aproximativ 400—500 K. Acest fapt demonstrează o relaţie invers proporţională între stabilitatea defectelor din reţeaua grafitului şi durata de iradiere. Iradierile cu neutroni de scurtă durată, la temperaturi joase, generează defecte de reţea ce se pot recombina la o încălzire a grafitului sub 500 K, cînd viteza de degajare a energiei este mare (atinge maximum de rezonanţă). În practica exploatării reactorilor nucleari de tip ^{235}U-grafit-apă sau a altor tipuri care conţin grafit ca material structural, pentru a nu se ajunge la momente

de rezonanță în degajarea e.s. (Wigner), se operează încălziri periodice ale grafitului din structura reactorului respectiv, prin ridicări de putere a reactorului în limite permise și nepericuloase în scopul eliminării treptate a energiei stocate. Acumularea în timp a unei cantități mari de e.s. în moderatorul de grafit poate conduce la o degajare bruscă a energiei și provoca o supraîncălzire a zonei active a reactorului nuclear însoțită de o topire a acesteia împreună cu elementele de combustibil nuclear și astfel să cauzeze un accident nuclear (mic, ca de exemplu cel din Anglia la Windscale 1957, ori mare, ca cel de la Cernobîl, URSS, 1986). Menționăm că la baza accidentului de la Cernobîl a fost o altă cauză principală, dar, odată zona activă supraîncălzită, a avut o contribuție negativă și degajarea e.s. din grafitul reactorului respectiv).

Bibliografie. Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1982.

ENGLER, APARAT ~, dispozitiv de distilare de mare utilitate folosit pentru caracterizarea curbei de distilare a produselor petroliere, începînd cu benzina, diferiți solvenți, petroluri lampante și pentru turbomotoare, combustibili Diesel etc. Numele provine de la chimistul german Carl E., care a avut o activitate deosebit de fecundă la începutul secolului în chimia și tehnologia prelucrării țițeiului. Se știe că țițeiul și marea majoritate a produselor petroliere sînt constituite din numeroase hidrocarburi care distilă într-un anumit interval de temperatură. Acest interval depinde de numărul componenților și de condițiile de distilare. De aceea, pentru evaluarea rapidă a țițeiurilor și a derivatelor sale, s-au precizat mai bine condițiile de lucru cu acest aparat, care s-a standardizat în toată lumea, denumit în prezent conform standardelor din țările respective: STAS (36-1980), ASTM, GOST etc. Aparatul se compune (fig. 1) dintr-un

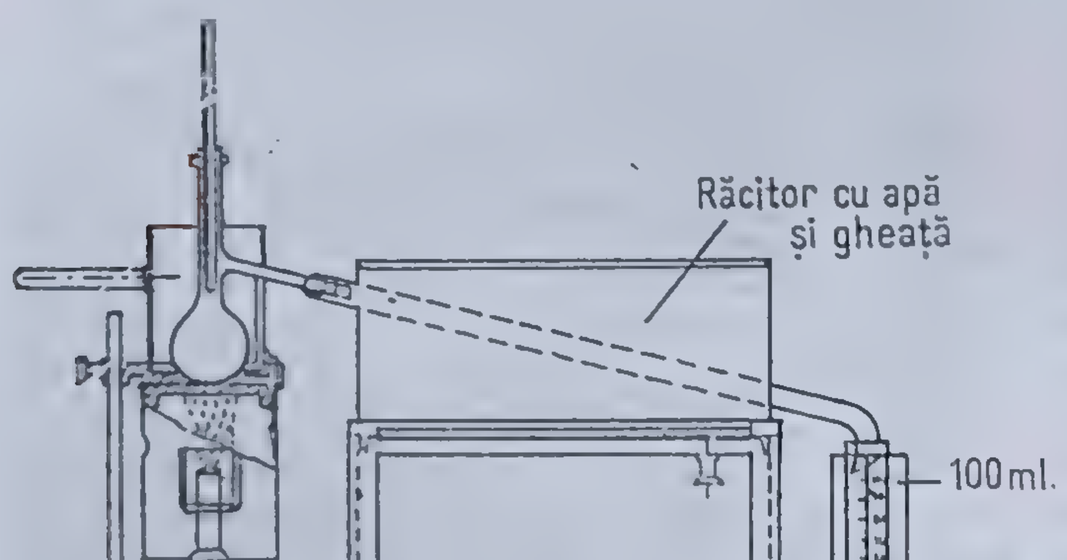


Fig. 1. Aparat tip Engler pentru determinarea curbei de distilare.

balon de distilare din sticlă rezistentă la temperatură, cu capacitatea de 100 ml. Curba de distilare (de tip diferențială sau treptată, deci practic fără rectificare) se determină prin încălzirea unui volum de 100 ml la presiunea atmosferică și distilarea cu viteză uniformă de 5 ml pe minut. Vaporii sînt condensați într-o țeavă de alamă imersată într-o baie cu apă și gheață. Temperatura vaporilor, cînd prima picătură de condensat lichid se desprinde din refrigerent și curge în cilindrul gradat (în nu mai puțin de 5 și nici mai mult decît 10 minute), se notează ca „punct inițial de fierbere". Temperatura vaporilor se notează pentru fiecare 10 ml % colectați. Cînd 95% din lichid au fost distilați, încălzirea poate fi mărită iar temperatura notată ca „punct final de fierbere". Prin urmare, în cursul distilării nu se produce nici o fracționare: hidrocarburile din lichidul petrolier nu distilă unele una în ordinea punctelor lor de fierbere ci în mod succesiv, sub formă de amestecuri cu punete de fierbere din ce în ce mai ridicate. Se înțelege că lichidul petrolier conține hidrocarburi care fierb atît sub punctul inițial cît și peste punctul final de fierbere determinat cu acest aparat. În mod obișnuit, pierderile de la distilare sînt notate la sfîrșitul curbei de distilare, deși în realitate pierderile au loc la începutul distilării. Aparatul servește pentru distilarea țițeiului și a produselor sale care au punctul final de fierbere pînă la 360°C. Pentru fracțiunile grele, care distilă la peste 360°C, distilarea se conduce la presiuni scăzute, de 10—15 torr în cazul uleiurilor ușoare, pînă la 1 torr pentru produsele grele. Pentru scopuri de proiectare și cercetare se recurge însă la determinarea curbei „punctelor reale de fierbere" (PRF), care este o distilare fracționată, precum și la curba de „vaporizare la echilibru" (VE). Vaporizarea la echilibru diferă de vaporizarea diferențială prin aceea că vaporii nu sînt separați și îndepărtați îndată ce se formează, ci sînt menținuți în contact fizic cu lichidul rămas pînă cînd încălzirea ajunge la temperatura dorită. Această metodă se aplică la distilarea în sistem continuu care se practică industrial pentru separarea (fracționarea) țițeiului de exemplu în produsele sale. În afară de utilitatea ei pentru caracterizarea respectiv identificarea țițeiului și a produselor sale, curba de distilare determinată cu aparatul E. în forma actuală standardizată prezintă utilitate în relație cu curbele PRF și VE. Determinarea ultimelor două curbe necesită aparatură relativ complexă, costisitoare, cantitate relativ mare de produs etc. Relația între cele trei tipuri de curbe de distilare este reprezentată în fig. 2 pentru o

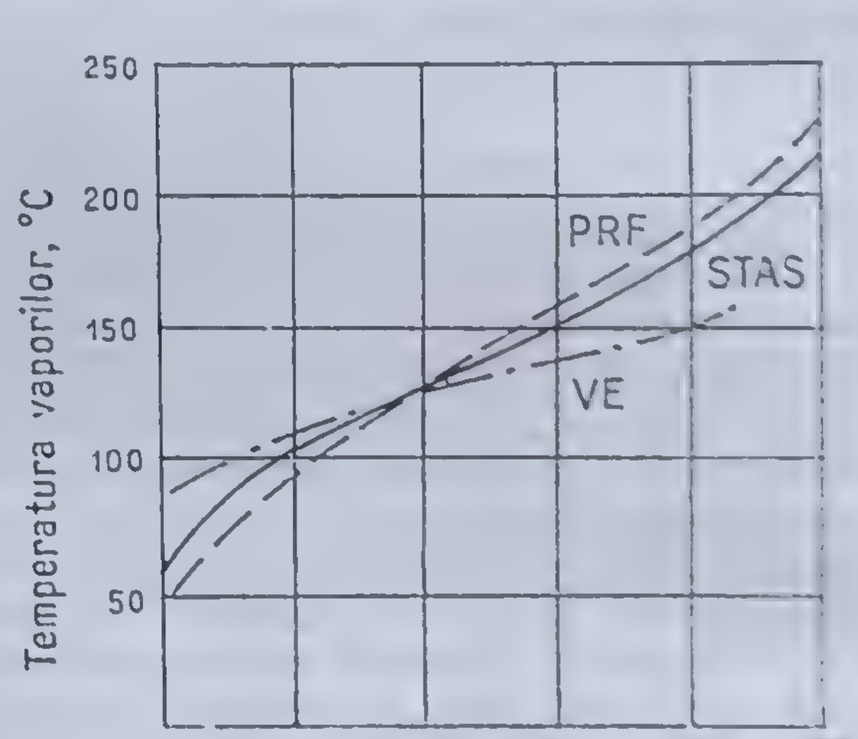


Fig. 2. Curbe de distilare a unei benzine brute după metodele STAS, PRF și VE, în funcție de temperatura vaporilor.

benzină brută grea, cu un interval de fierbere relativ larg. În acest caz temperaturile se referă la vaporii lichidului care distilă. În tehnologia țițeiului prezintă interes însă temperatura lichidului necesară pentru vaporizarea (distilarea) sa, după cum se poate observa din relația pentru cele trei tipuri de curbe (fig. 3). Aceste relații sînt valabile și pentru alte curbe de distilare, dar într-o măsură relativ mică în cazul produselor cu interval de distilare mai extins. Curba de distilare STAS etc. permite să se aprecieze cu aproximație suficientă comportarea diferitelor benzine în motoarele autovehi-

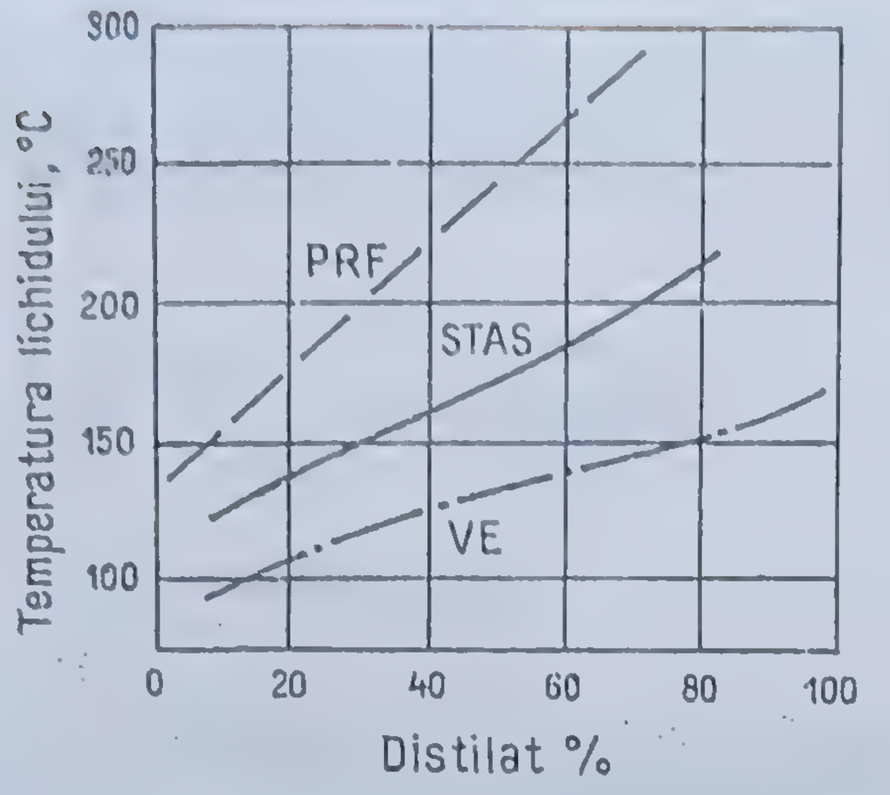


Fig. 3. Curbe de distilare a unei benzine brute după metodele STAS, PRF și VE, în funcție de temperatura lichidului.

culelor. Din fig. 4 se constată că intervalul de distilare influențează pornirea motorului la rece, rata de accelerație, pierderile prin diluarea uleiului lubrifiant din carterul motorului etc. Valoarea punctului la care distilă 10% din benzină nu trebuie să fie inferioară la :

$$t_{10\,\%} = 0{,}5_{\,t\ aer} + 46{,}5,$$

pentru a evita pericolul formării dopului de vapori în motorul autovehiculului ($t_{10\%}$ fiind temperatura la care distilă 10% din benzină). Există numeroase alte relații referitoare la comportarea motorului cu benzină, în funcție de curba de distilare a acesteia, respectiv de una din temperaturile de pe această curbă. Combustibilii pentru turbomotoarele de aviație și combustibilii diesel sînt și ei evaluați cu ajutorul aparatului STAS de distilare.

Bibl. : Nelson W. L., *Petroleum Refinery Engineering*, McGraw Hill, New York, 1958 ; Rădulescu, G. A. ș.a., *Fabricarea produselor petroliere. Proprietăți, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1970 ; Vasilescu, C. A., Faur, S., Pimsner, V., Rădulescu, G. A., *Corelațiile dintre combustibilul lichid și motorul cu ardere internă*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1972 ; Rădulescu, G. A., Petre, I., *Combustibili, uleiuri și exploatarea autovehiculelor*, Ed. Tehnică, București, 1986.

ENOL, compus organic conținînd gruparea funcțională hidroxil (—OH) legată direct de un atom de carbon cu hibridizare sp^2, implicat într-o legătură dublă omogenă. E. au deci structura $\rangle C{=}C(-OH)-$, pentru nomenclatura lor utilizîndu-se sufixele „en" și „ol" caracteristice alchenelor și alcoolilor. Cel mai simplu e. este alcoolul vinilic (etanolul) nestabil în stare liberă, deoarece se transformă spontan în aldehida corespunzătoare (acetaldehida) prin deplasarea unui atom de hidrogen și a legăturii duble (1) :

$$H_2C{=}CH{-}OH \rightarrow CH_3{-}CHO \qquad (1)$$

În ciuda instabilității sale (supraestimată în manualele obișnuite de chimie organică), alcoolul vinilic, obținut (la tempera-

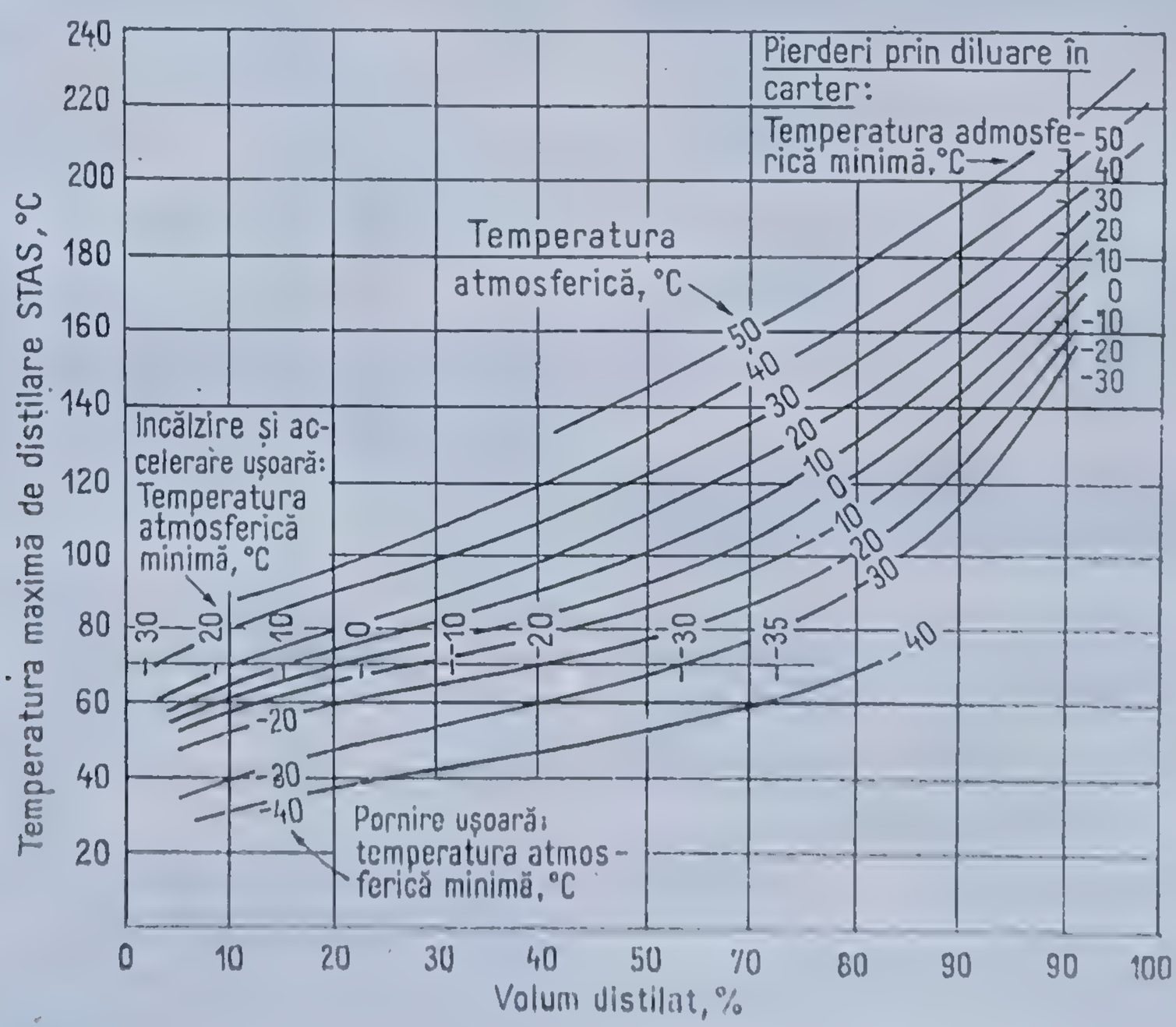
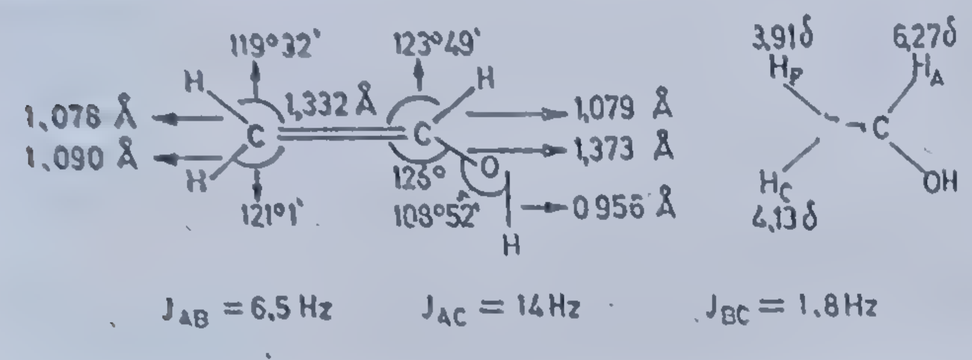


Fig. 4. Comportarea aproximativă a benzinelor în motoarele automobilelor, la diferite temperaturi atmosferice, în funcție de curba de distilare.

tură ridicată și presiune scăzută) prin reacția de deshidratare a etilenglicolului (2), are un timp de înjumătățire de 30 min :

$$CH_2(OH)-CH_2(OH) \xrightarrow[0{,}02\ torr]{900^\circ C} CH_2=CH(OH) + H_2O \qquad (2)$$

(în vase de sticlă Pyrex, la temperatura camerei), suficient de lung pentru a permite (prin spectroscopie de microunde) determinarea parametrilor structurali și a particularităților spectrelor RMN :

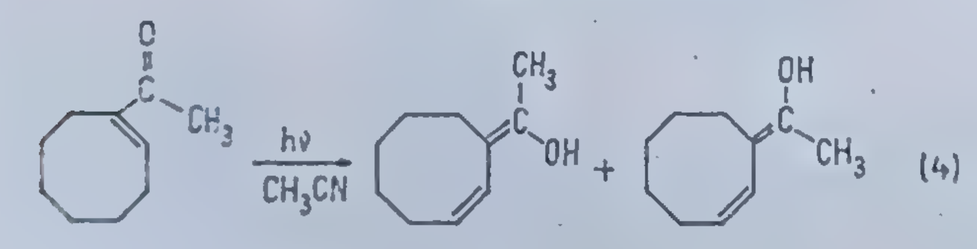


$J_{AB} = 6{,}5$ Hz $\quad J_{AC} = 14$ Hz $\quad J_{BC} = 1{,}8$ Hz

Se observă lungimea redusă a legăturii C—O (1,373 Å față de lungimea normală 1,43 Å), fapt care sugerează pentru aceasta un caracter parțial de legătură dublă. Prin iradierea în fază gazoasă a 2-pentanonei (3) a fost posibilă și punerea în evidență a formei enolice a acetonei (2-propenol) relativ stabilă, cu timp de înjumătățire de 3 min la temperatura normală, în vase de sticlă căptușite cu folie de aluminiu ;

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3-C(OH)=CH_2 + CH_2=CH_2 \qquad (3)$$

i s-a înregistrat și spectrul RMN. E. obținuți prin iradiere, având în general un timp de viață foarte scurt, sînt denumiți și *foloenoli*. Tot prin iradiere (în acrilonitril) a cetonei *1* s-a obținut amestecul în proporție de 5 : 1 a izomerilor *cis-trans*, e. *2* și *3* (4), care nu au fost izolați, ci doar identificați :



1 2 3 (4)

Timpul lor de viață a putut fi prelungit prin deuterare pînă la patru zile (la temperatura camerei, în CH_3OD). Sînt cunoscuți și alți e., mult mai stabili, cristalizați, ca de exemplu *5*, obținut prin hidrogenarea cetonei *4* (5) :

$$Mes-C(=O)-C(=CH_2)-Mes \xrightarrow[EtOH]{H_2/Pd} Mes-C(OH)=C(CH_3)-Mes \underset{NaOEt}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}}$$

4 *5*

p.t. = 126—127°C

$$\rightleftharpoons Mes-CH(CH_3)-C(=O)-Mes \qquad Mes = mesitil$$

6

p.t. = 73,5—74,5°C

Prin refluxarea e. *5* (în MeOH) cu acid clorhidric se obține izomerul cetonic *6*, tot așa după cum prin refluxarea cetonei cu EtONa (în EtOH), urmată de neutralizare, se reobține e. inițial. E. stabili, ca de exemplu *8* (cu p.t. = 128—129°C), au fost obținuți și prin transpoziția pinacolică a diolului *7* (6). E. astfel sintetizat poate fi convertit în aldehida corespunzătoare, *9* :

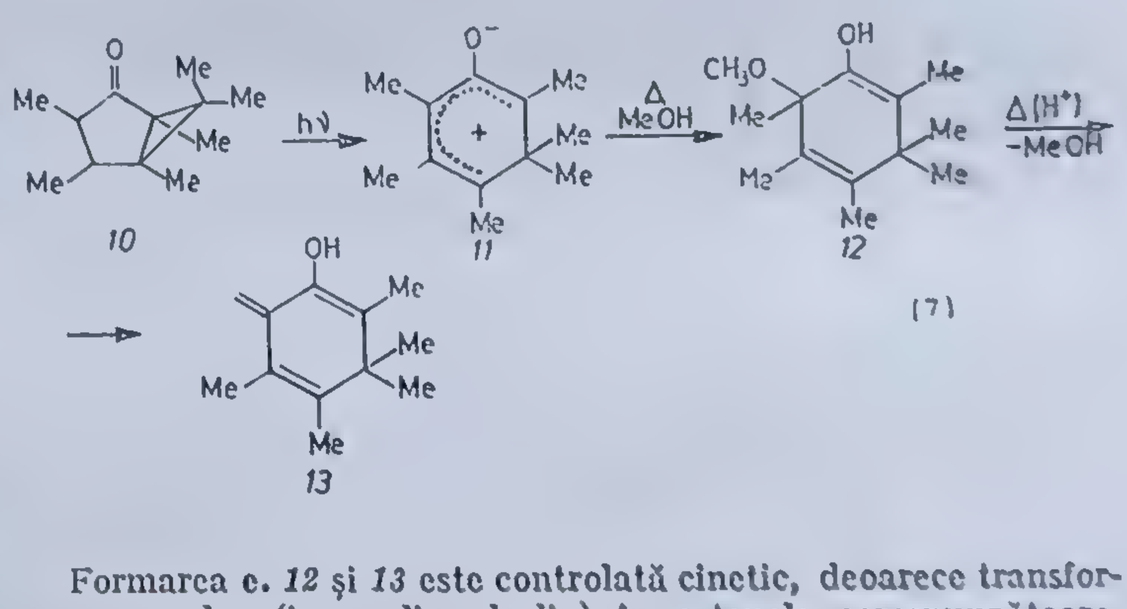
$$Mes-CH(OH)-CH(OH)-Mes \xrightarrow{H_2SO_4\ 55\%} Mes_2C=CH(OH) \rightleftharpoons$$

7 *8*

$$\rightleftharpoons (Mes)_2CH-CHO \qquad (6)$$

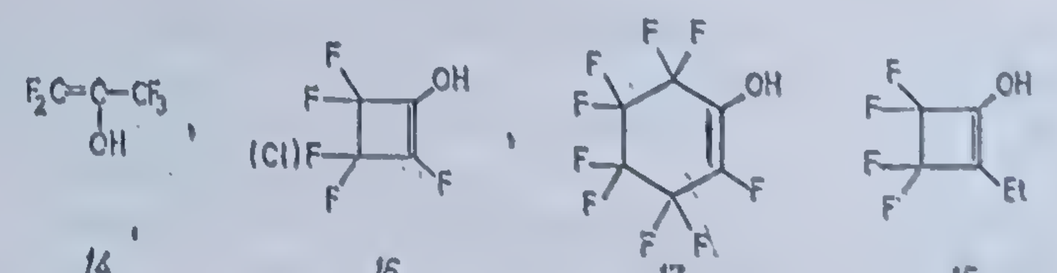
9

Desigur că e. trisubstituit $(Mes)_3C=C(OH)Mes$ nu poate fi deloc convertit în izomerul său carbonilic. Au fost obținuți, și e. cu structuri relativ simple, izolabili în stare cristalizată sau doar identificabili în soluție. În ciuda faptului că izomerul carbonilic este mai stabil termodinamic, lucrînd în condiții experimentale în care e. se formează ca produs al controlului cinetic (într-o reacție în care cetonizarea este lentă), este posibilă obținerea acestuia în stare cristalină, ca produs stabil. Iradierea cetonei biciclice *10* duce, probabil prin intermediarul *11*, la formarea e. ciclic stabil *12*, cu p.t. = 58—65°C, care prin încălzire (sau în cataliză acidă) trece în alt e. stabil, *13* (7) :



(7)

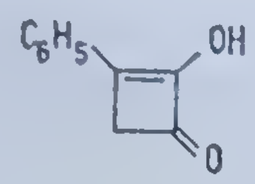
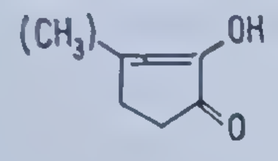
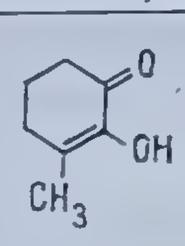
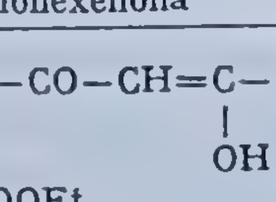
Formarea e. *12* și *13* este controlată cinetic, deoarece transformarea lor (în mediu alcalin) în cetonele corespunzătoare, mai stabile termodinamic, nu mai permite regenerarea e. Sînt cunoscuți și numeroși e. poli- sau perfluorurați aciclici *14* sau ciclici *15*, *16*, *17*, sub forma unor lichide stabile, distilabile :



(5) În tabelul 1 sînt prezentate cîteva cazuri semnificative de compuși organici care la temperatura camerei, în stare pură, conțin 100% componentă enolică.
Compușii *18*—*20* sînt e. ai 1,2-dicetonelor ciclice. Compusul *21* este un ester al acidului acetilpiruvic (γ-cetoacid), care ilustrează importanța grupării acetil în stabilizarea formei enolice. (Esterul piruvic ca atare nu conține deloc formă enolică). Compușii *22*—*26* sînt forme enolice ale unor derivați 1,3-dicarbonilici aciclici și ciclici. Compușii enolici și

Tabelul 1

Exemple de enoli stabili

Nr.	Enol	p.t./p.f.	*pK*
18	 3-Fenil-2-hidroxi-2-ciclobutenona	p.t.: 155—156°C desc.	6,25
19	 2-Hidroxi-2-ciclopentenona (2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona)	(p.t.: 104—105°C)	(9,60)
20	 2-Hidroxi-3-metil-2-ciclohexenona	p.t.: 62—63°C	10,3
21	$CH_3-CO-CH=C(OH)-COOEt$ 2-Hidroxi-4-oxo-2-pentenoat de etil	$p.f_{29}$: 117—119°C	—
22	$OHC-CH=CH-OH$ 3-Hidroxipropenal (Hidroxiacroleină)	p.t.: 72—74°C	5
23	$OHC-CF=CH-OH$ 2-Fluoro-3-hidroxipropenal	p.t.: 99—100°C	—
24	$CH_2-CO-CH=CH-OH$ 4-Hidroxi-buten-2-ona	p.t.: 73°C	—
25	3-Hidroxi-2,2-dimetil-ciclobutenona	p.t.: 131—132°C	2,6
26	 3-Hidroxi-4,4,6,6-tetrametil-2-ciclohexenona	p.t.: 100°C	5,0

carbonilici interconvertibili, prezentați în exemplele anterioare, sînt reprezentanți ai unui tip de izomerie structurală denumită *tautomerie*. Fenomenul migrării protonului concomitent cu migrarea legăturii duble poartă numele general de *tautomerie prototropică* sau *prototropie*. Cazul particular al transformării e. în aldehide sau cetone (8) constituie un exemplu de *tautomerie ceto-enolică* (mai general, oxo-enolică).

$$-\overset{H(R)}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \rightleftarrows -\underset{|}{\overset{H(R)}{\overset{|}{CH}}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}=O \qquad (8)$$

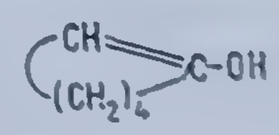
Energia de legătură:

C—O	−86	C=O	−179
C=C	−146	C—C	− 83
O—H	−111	C—H	− 99
	−343 kcal/mol		−361 kcal/mol

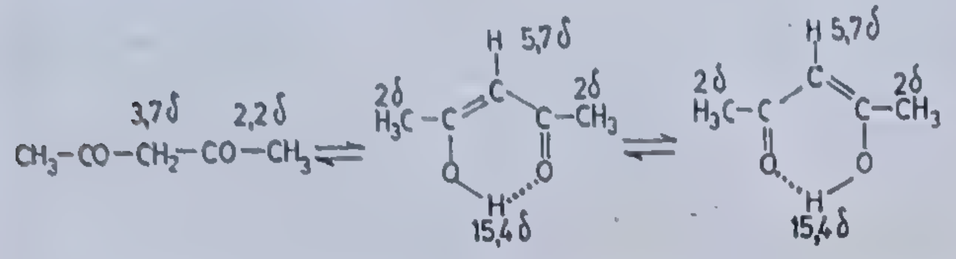
Pentru e. simpli echilibrul este practic total deplasat înspre tautomerul carbonilic, fapt explicabil dacă se iau în considerare valorile energiilor de legătură pentru cele două structuri. Rezultă o diferență $\Delta E = -18$ kcal/mol în favoarea structurii carbonilice (mai mică în cazul aldehidelor decît al cetonelor). Situația poate fi însă total diferită în cazul e. care la atomul de carbon din α (față de gruparea hidroxilică) al dublei legături poartă grupări funcționale cu efect $-E$ (menționate în ordinea descrescătoare a eficacității lor: $-NO_2$, $-COR$, $-SO_2R$, $-COOR$, $-CN$, $-C_6H_5$, $-CH=CH_2$) care stabilizează considerabil forma enolică, așa cum se observă din tabelul 2, în care sînt menționate procentajele acesteia în compușii corespunzători, la temperatura camerei.

Tabelul 2

Concentrația în enol a unor compuși carbonilici

Compus	Structura enolică	Procent de enol
Acetonă	$CH_3-C(OH)=CH_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Ciclohexanonă		1,2
Ester acetilacetic	$CH_3-C(OH)=CH-COOEt$	8
Ester benzoilacetic	$C_6H_5-C(OH)=CH-COOEt$	21
Acetilacetonă	$CH_3-C(OH)=CH-CO-CH_3$	80
Acetilacetaldehidă	$CH_3-C(OH)=CH-CHO$	98

În cazul acetilacetonei se observă pe de o parte o dublă posibilitate de enolizare, iar pe de altă parte faptul că cele două structuri enolice (identice) pot fi stabilizate prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare (9) (la izomerii *cis*)



(9)

care intervin de altfel și la ceilalți compuși din tabelul 2, cu excepția acetonei. Pentru gruparea hidroxilică enolică se remarcă deosebita deseeranare în spectrele de rezonanță magnetică nucleară, semnalele apărînd în domeniul $\delta = 15-17$ ppm. Poziția echilibrului cetoenolic, în cazul acetilacetonei de exemplu, a putut fi stabilită cu ajutorul spectrelor RMN pe baza măsurării intensităților semnalelor (cu valori δ suficient de diferențiate) generate de cei doi tautomeri. Caracteristică pentru forma enolică, la care se manifestă legătura de hidrogen chelatică, este și poziția benzii $\tilde{\nu}_{C=O} = 1540-1640$ cm^{-1} în spectrele IR, la valori mai scăzute ale numărului de undă $\tilde{\nu}$, decît cele specifice compușilor nechelatizați. Conținutul în formă enolică este dependent de solvent, scăzînd odată cu creșterea polarității acestuia (care defavorizează legăturile de hidrogen intramoleculare specifice izomerului *cis* al e.), așa cum se observă din tabelul 3, care prezintă exemplul esterului acetilacetic.

Tabelul 3

Variația concentrației în enol a esterului acetilacetic în diverși solvenți

Compus	Enol % la 20°C în					
	—	Hexan	Benzen	Eter	Metanol	Apă
$CH_3-CO-CH_2-COOEt \rightleftharpoons CH_3-C(OH)=CH-COOEt$	7,5	50	18	27	7,2	0,4

Odată cu creșterea temperaturii, concentrația în e. scade de obicei, făcînd comparația în cadrul aceleiași stări de agregare. E. cu legături de hidrogen intramoleculare sînt de cele mai multe ori mai volatili decît formele cetonice, procentul lor crescînd în distilat și datorită faptului că alcalinitatea sticlei favorizează formarea izomerului enolic. Conținutul în e. dintr-un amestec cetoenolic poate fi stabilit prin titrare cu brom, pe baza observației că numai e. reacționează cu brom dînd bromocetone. Separarea formei enolice a esterului acetilacetic a fost posibilă prin simpla distilare fracționată la presiune scăzută a amestecului tautomer. Distilă la început forma enolică mai volatilă (datorită legăturilor de hidrogen intramoleculare, care împiedică formarea asociaților moleculare), reziduul fiind compus din tautomerul cetonic aproape pur. Fracționarea capului de distilare în vase de cuarț, în care izomerizarea ulterioară la cetonă nu se mai produce, poate duce la e. cu o puritate de 99,8%. E. pot fi separați în unele cazuri din amestecul tautomer în echilibru, prin deplasarea acestuia în sensul dorit sub influența unui reactant potrivit. Astfel, de exemplu, 3-hidroxi-2-butenoatul de etil (tautomerul enolic al esterului acetilacetic) a putut fi obținut din sarea de sodiu a esterului acetilacetic prin secvența reacțiilor (10):

$$CH_3-CO-CH_2-COOEt \rightleftharpoons CH_3-C(OH)=CH-COOEt \xrightleftharpoons[-EtOH]{EtO^-Na^+} CH_3-C(O^-Na^+)=CH-COOEt \xrightarrow[-NaCl]{HCl\,anh.} CH_3-C(OH)=CH-COOEt \rightarrow CH_3-C(OH)=CH-COOEt \quad (10)$$

S-a lucrat cu suspensia sării de sodiu în eter de petrol la −78°C, tratată cu acid clorhidric gazos, anhidru. De remarcat faptul că ionul enolat poate fi formulat sub forma a trei structuri limită (11) (dintre care ultima cu o pondere mult mai mică decît primele două),

$$CH_3-C(O^-)=CH-C(=O)-OEt \leftrightarrow CH_3-C(=O)-\bar{C}H-C(=O)-OEt \leftrightarrow CH_3-C(=O)-CH=C(O^-)-OEt \quad (11)$$

corespunzătoare formulării mezomere: $CH_3-C(O)\cdots CH\cdots C(O)-OEt$

Reacția prin care se formează ionul enolat (10) este o reacție reversibilă și pentru a deplasa echilibrul cît mai mult spre dreapta, este nevoie să se utilizeze baze cît mai tari (NaH, $NaNH_2$, $NaC(C_6H_5)_3$, *t*-BuOK etc.). E. sînt acizi slabi pînă la medii. Valorile pK_a ale e. chelatizați (cei *cis*) variază în majoritatea cazurilor între 7 și 11, iar la cei fixați sub forma izomerului *trans*, între 2,8 și 5,5. Cu hidroxizii metalici dau săruri ale anionului enolat (12):

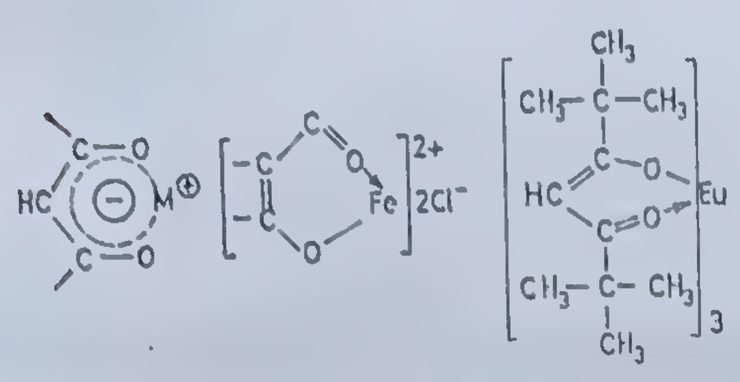
$$-C(OH)=C- \xrightarrow[-H_2O]{MOH} \left[-C(O^-)=C-\right]M^+ \quad (12)$$

Ionul enolat poate reacționa ca un ion ambident în reacția de alchilare (sau acilare) dînd, în prezența iodurii de metil, un derivat C-alchilat, (13), în prezența eterului clorometilic un derivat O-alchilat, (14), iar în prezența cloroformiatului de etil, un derivat O-acilat:

$$[CH_3-C(O^-)=CH-COOEt \leftrightarrow CH_3-C(=O)-\bar{C}H-COOEt] \xrightarrow{ICH_3} CH_3-C(=O)-CH(CH_3)-COOEt \quad (13)$$

$$[\ldots] \xrightarrow{CH_3OCH_2Cl} CH_3-C(O-CH_2-OCH_3)=CH-COOEt \quad (14)$$

Caracteristică pentru forma enolică este şi reacţia cu ioni ai metalelor, care duce la formarea unor chelaţi cu structura 27. Esterul acetilacetic dă cu clorura ferică un complex chelatic



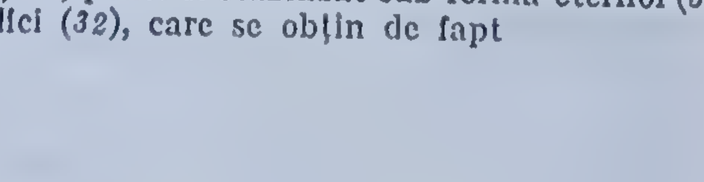
27 28 29

colorat în roşu, 28. Tot chelaţi, sub formă de săruri ale unor lantanide (europiu, praseodim), se obţin şi de la 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionă, care dă naştere complexului chelatic 29, *tris*-(2,2,6,6-tetrametilheptan-3,5-dionato) europiu, cu numele prescurtat *tris*-(dipivaloil-metanato)-europiu, $Eu(DPM)_3$, utilizat în spectroscopia ^1H—RMN ca reactiv al deplasării chimice. **E.** nestabili pot fi stabilizaţi prin transformarea lor în derivaţi la care înlocuirea atomului de hidrogen al grupării —OH face imposibilă transformarea în tautomerul cetonic. Prin tratarea esterului acetilacetic cu diazometan (15) se obţine derivatul O-alchilat:

$$CH_2-C(OH)=CH-COOEt + CH_2N_2 \rightarrow CH_3-C(OCH_3)=CH-COOEt + N_2 \quad (15)$$

Acidul piruvic, instabil sub forma sa enolică (16), este stabilizat sub forma esterului fosfoenolpiruvic (*30*), important metabolit în degradarea anaerobă a glucidelor. Alcoolul vinilic, instabil şi el, poate fi stabilizat sub forma eterilor (*31*) şi esterilor vinilici (*32*), care se obţin de fapt

$$CH_3-C(=O)-COOH \rightleftarrows CH_2=CH-OH \quad (16)$$

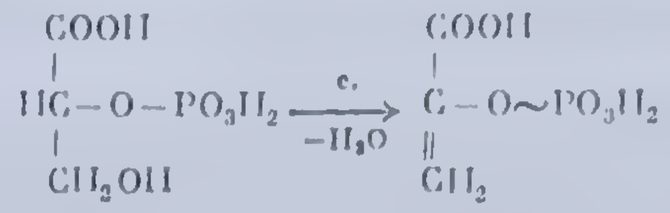


30 31 32

mai uşor prin reacţia de adiţie a alcoolilor, respectiv acizilor la acetilenă.

V. *Enolizare, Enolesteri, Enoleteri, Tautomerie prototropică*

ENOLAZĂ, enzimă din clasa liazelor, care catalizează reacţia de deshidratare a acidului 2-fosfo-D-gliceric la acid 2-fosfoenolpiruvic în cadrul procesului de glicoliză şi fermentaţie:



În cadrul acestei transformări, deosebit de important este faptul că procesul de deshidratare este însoţit de o redistribuire a energiei în cadrul moleculei. Ca urmare, legătura esterică O∼P devine o *legătură macroergică*, bogată în energie, care poate fi apoi transferată acidului adenozindifosforic (ADP). **E.**, descoperită în 1934 de către Lohmann şi Meyerhof şi obţinută în stare cristalină în 1941 de către Warburg şi Christian din drojdie, este o 2-fosfo-D-glicerathidrolază, având codul EC4.2.1.11 în cadrul clasificării stabilite de Comisia de Enzimologie (*Enzyme Commission* — EC). Structura e. din muşchiul de iepure, cu masa mol. 82 000, reprezintă un dimer, având două unităţi identice, alcătuite fiecare dintr-o catenă polipeptidică cu masa mol. 41 000. Activitatea specifică a e. se măsoară în unităţi enzimatice, U, o unitate reprezentînd activitatea enzimatică ce converteşte 1 μmol de acid 2-fosfoglicerlc în acid fosfoenolpiruvic pe minut, la *p*H = 7,4 şi la 25°C. E. este disponibilă comercial sub forma unei suspensii cristaline în soluţie de sulfat de amoniu 3,2 M cu *p*H = 6.

ENOLESTERI, esteri ai enolilor cu acizi organici sau oxiacizi anorganici. Gruparea aciloxi (R—COO—) corespunzînd acililor organici este deci legată direct de un atom de carbon cu hibridizare sp^2 aparţinînd unei legături duble omogene. **E.** acililor organici au formula generală (Ar)R—CO—O—C=C—. Cea mai accesibilă şi mai des aplicată metodă de sinteză a acestora este cea care face uz de reacţia de adiţie a acililor la legătura triplă a acetilenelor (1):

$$R-COOH + HC \equiv CR' \rightarrow R-COO-CH=HCR' \quad (1)$$

Pe această cale se obţine cel mai important e., acetatul de vinil. Adiţia acidului acetic la acetilenă (2) se realizează la 180—220°C,

$$CH_3-COOH + CH \equiv CH \xrightarrow{(CH_3COO)_2Zn,\ 200^\circ C} CH_3-COO-CH=CH_2 \quad (2)$$

în cataliză heterogenă, utilizîndu-se ca şi catalizatori acetat de zinc sau de cadmiu, sau fosfaţi ai acestor metale depuşi pe cărbune activ, silicagel etc. Esterii acetici se pot obţine şi din aldehide prin tratare cu anhidridă acetică. În cazul acetaldehidei metoda constituie o alternativă de sinteză a acetatului de vinil (3):

$$CH_3-CHO + CH_3-CO-O-CO-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-O-COCH_3 + CH_3-COOH \quad (3)$$

Pornind de la crotonaldehidă, *1*, care poate suferi o enolizare—1,4, se obţine, tot cu anhidridă acetică (4), e. *2*, sub

forma amestecului acetaților izomeri *trans* (75%) și *cis* (25%):

$$CH_3-CH=CH-CHO \rightleftharpoons CH_2=CH-CH=CH-OH \xrightarrow{(CH_3-CO)_2O,\ CH_3COONa}$$
1 *1a*

$$\rightarrow CH_2=CH-CH=CH-O-COCH_3 \quad (4)$$
2(c+t)

Se pot obține e. pornind și de la cetone, care posedă o legătură dublă în poziția α. Cetona *3* formează e. *4*, în prezența acidului acetic (*5*):

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 \xrightarrow{CH_3COOH}$$
3

$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-C(O-CO-CH_3)=CH_2 \quad (5)$$
4

Utilizînd clorură de acetil, din cetona nesaturată *5* se poate obține (6) amestecul celor doi e., *6* și *7*:

$$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3 + CH_3-COCl \rightarrow \quad (6)$$
5

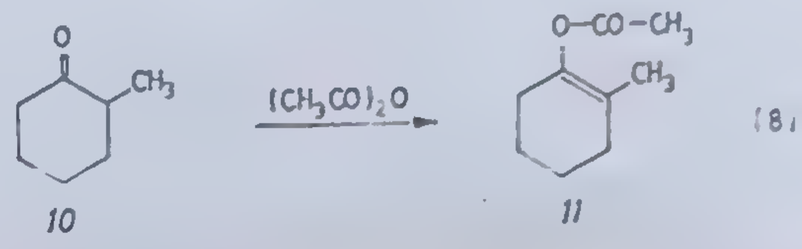
$$\rightarrow (CH_3)_2C(O-COCH_3)-CH=CH_2 + CH_2=C(CH_3)-CH=C(O-COCH_3)-CH_3$$
6 *7*

Din acidul acetondicarboxilic *8*, sub influența anhidridei acetice se obține (7) e. ciclic *9*:

$$HOOC-CH_2-CO-CH_2-COOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \text{(HOOC, COOH, O-CO-CH}_3\text{)} \rightarrow$$
8

$$\rightarrow \text{(O-CO-CH}_3\text{, O, O, O)} \quad (7)$$
9

Tot e. acetici au fost obținuți și din cetone ciclice cu anhidridă acetică. Astfel, de exemplu, 2-metil-ciclohexanona, *10*, dă e. acetic *11* (8), cu un randament de 80%, în prezența catalitică a trifluoroboratului de dietiloxoniu ($\bar{B}F_3-\overset{+}{O}Et_2$):



10 *11* (8)

Reacția cetenei cu acidul cianhidric (9) duce la obținerea nitril-esterului enolic *13*, prin intermediul nitrilului acidului piruvic, *12*:

$$HCN + CH_2=C=O \rightarrow CH_3-C(=O)-CN \xrightarrow{CH_2=C=O} CH_2=C(O-CO-CH_3)-CN$$
12 *13* (9)

Adiția acizilor sulfonici la acetilenă duce la obținerea alchilsulfonaților de vinil (10):

$$R-SO_3H + CH \equiv CH \rightarrow R-SO_2-O-CH=CH_2 \quad (10)$$

Dintre e. acizilor anorganici enolfosfații se pot obține (11) din enolați metalici cu cloruri-esteri ai acidului fosforic (clorura acidului dietilfosforic):

$$R_1R_2C=C(OM)R_3 + Cl-P(=O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R_1R_2C=C(O-PO(OC_2H_5)_2)R_3 \quad (11)$$

Se poate porni și de la oxiclorură de fosfor cu un enolat cloromercuric (de exemplu al acetonei) (*14*), obținîndu-se astfel (12) enolfosfatul neutru *15*:

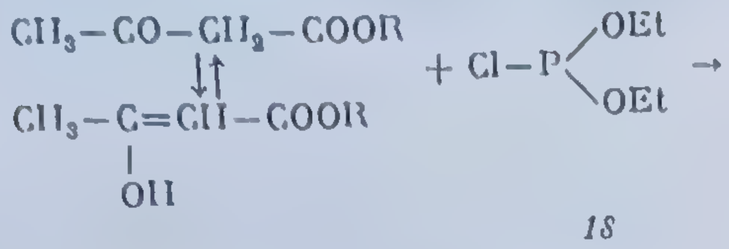
$$OPCl_3 + 3\ ClHg-O-C(CH_3)=CH_2 \rightarrow OP(O-C(CH_3)=CH_2)_3 + 3\ HgCl_2$$
14 *15* (12)

În general, enolfosfații de tipul celor descriși mai sus sînt toxici (pătrund în organism pe cale cutanată sau respiratorie) și sensibili la umiditate. Esterul fosfoenolpiruvic *17* (de fapt ionul fosfoenolpiruvat) cu structură diferită este, în schimb, complet inofensiv pentru organism, constituind un metabolit de bază al degradării anaerobe a glucidelor. El ia naștere din acidul 2-fosfoglicerlc *16*, prin *enolizare* (13) sub influența enzimei denumită *enolază*:

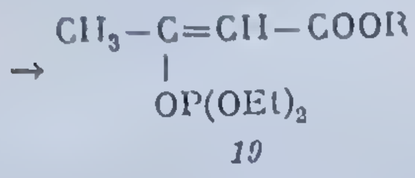
$$HC(COOH)(CH_2OH)-O-PO_3H_2 \xrightarrow[-H_2O]{\text{enolază}} C(=CH_2)(COOH)-O-PO_3H_2 \quad (13)$$
16 *17*

E. acidului fosforos, ca de exemplu *19*, se pot obține din esteracetilacetic, care reacționează (14) sub forma sa enolică, cu

clorura acidului dietilfosforos *18*:



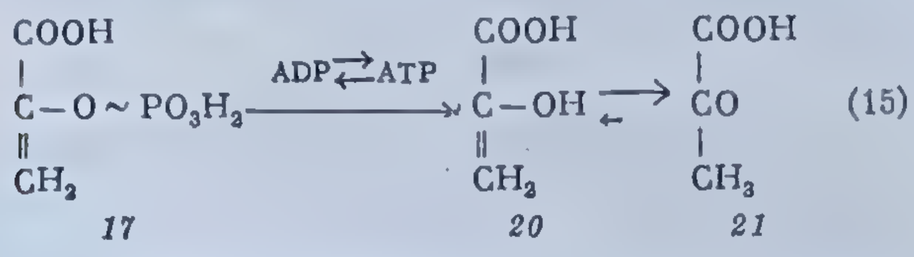
18



19

(14)

Dintre e. de cea mai mare importanță amintim e. vinilici, respectiv acetatul de vinil, prin proprietatea sa de a se polimeriza și copolimeriza în prezența inițiatorilor radicalici. În general, hidroliza e. duce la obținerea enolilor respectivi, care în marea majoritate a cazurilor trec în tautomerul carbonilic, mai stabil. Deosebit de importantă este hidroliza acidului fosfoenolpiruvic *17*, care conține în moleculă o legătură macroergică (bogată în energie). Aceasta este transferată acidului adenosindifosforic (ADP), care trece în acid adenosintrifosforic (ATP), punînd în libertate (15) acidul enolpiruvic *20*, formă tautomeră, nestabilă, a



(15)

17 *20* *21*

acidului piruvic *21*, metabolitul final al degradării anaerobe a glucidelor.
V. și *Acetal de vinil, Enoli, Enolizare*

ENOLETERI, compuși organici conținînd o grupare alcoxi (—OR) sau ariloxi (—OAr) legată direct de un atom de carbon cu hibridizare sp^2 aparținînd unei legături duble omogene. **E.** sînt eteri ai enolilor cu formula generală $>C=C-OR(Ar)$, compuși stabili, spre deosebire de majoritatea enolilor. Dintre cei mai importanți e. fac parte *eterii vinilici* obținuți în tehnică pe scară largă, prin adiția alcoolilor (fenolilor) la acetilenă (1), în autoclave, la o presiune de 8—16 atm și la temperaturi de pînă la 140°C pentru alcooli și pînă la 180°C pentru fenoli :

$$CH\equiv CH + (Ar)ROH \rightarrow CH_2=CH-OR(Ar) \qquad (1)$$

În tabelul 1 sînt menționați cîțiva e. vinilici obținuți pe această cale din alcoolii respectivi, cu randamente care variază între 60—90%.

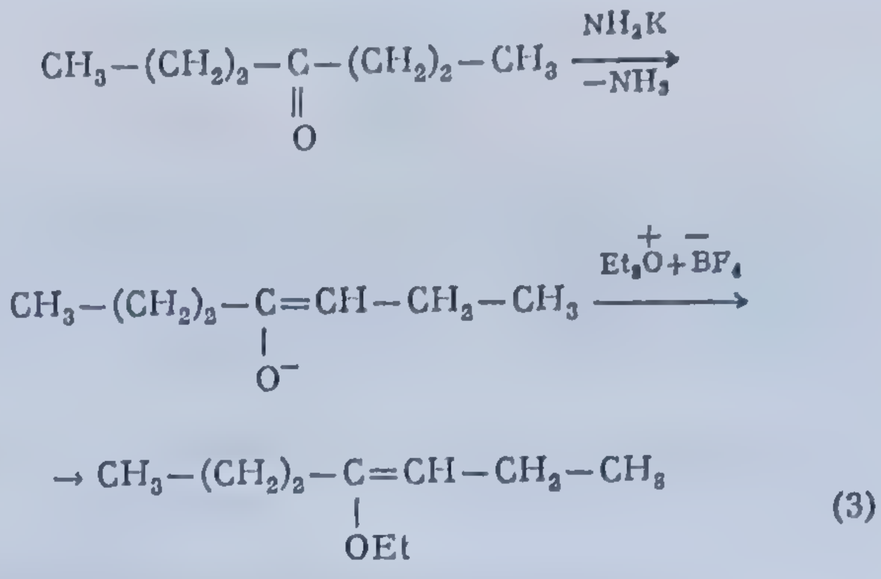
Tabelul 1

Eter vinilic	Randament %	p.f., °C	n_D^{20}
$CH_2=CH-O-Et$	80	36	1,3700
$CH_2=CH-O-Pr$	90	65	1,3913
$CH_2=CH-O-Bu$	75	94	1,4017
$CH_2=CH-O-C_6H_{11}$	68	140	1,4547
$CH_2=CH-O-C_6H_5$	70	156	1,5224
$CH_2=CH-O-CH_2-C_6H_5$	63	47 (15 mm)	1,5185
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5$	60	127	1,4338

Pornindu-se de la eteri vinilici, prin trans-vinilare (2) se pot obține noi eteri vinilici :

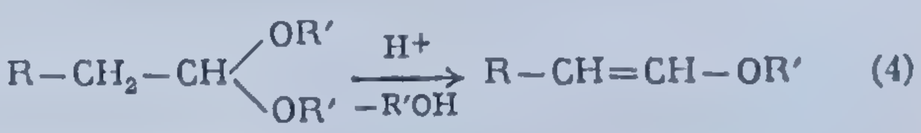
$$R-O-CH=CH_2 + R'-OH \rightleftharpoons R'-O-CH=CH_2 + ROH \qquad (2)$$

În general e. pot fi obținuți prin alchilarea anionului enolat, folosindu-se o bază puternică, un contraion cît mai voluminos al enolatului, un agent de alchilare activ (dialchilsulfat, trifluoroborat de trietiloxoniu) și un solvent aprotic cît mai polar (dimetilsulfoxid, 1,2-dimetoxietan). Utilizîndu-se în cazul 4-heptanonei amidură de potasiu, trifluoroborat de trietiloxoniu ca agent de alchilare și dimetilsulfoxid ca solvent, s-a obținut enoleterul etilic corespunzător 4-heptanonei cu un randament de 81% (3) :



(3)

O altă cale generală de obținere a e. este cea care pornește de la acetalii unor aldehide, prin încălzire în cataliză acidă. Descompunerea acestora (4) duce la e. respectiv și alcoolul care se îndepărtează prin distilare :



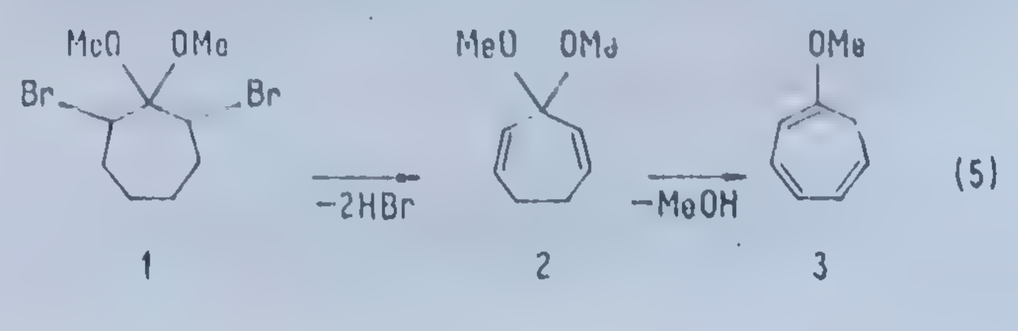
(4)

Reacția se poate efectua și în fază gazoasă în prezența oxidului de aluminiu ca și catalizator. Tabelul 2 prezintă cîțiva e. obținuți pe această cale cu randamente foarte bune (90—95%).

Tabelul 2

Enoleter	Randament %	p.f., °C	n_D^{20}
2-Etoxihexenă	90	135	1,4180
α-Etoxistiren	95	89 (11 mm)	1,5292
β-Metoxistiren	90	99 (13 mm)	1,5620
1-Etoxiciclohexenă	95	160	1,4580

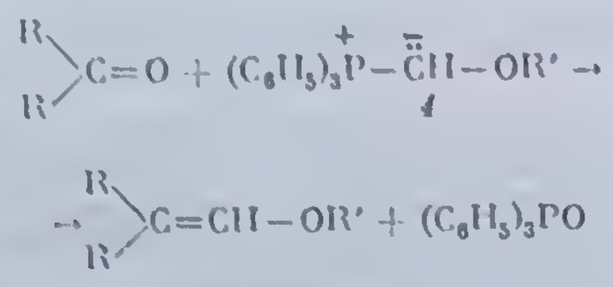
Pe aceeași cale a fost obținută și 1-metoxi-1,3,5-cicloheptatriena *3* din acetalul *2* pe baza secvenței de reacții (5), care pornește de la acetalul α,α'-dibromurat *1*:



(5)

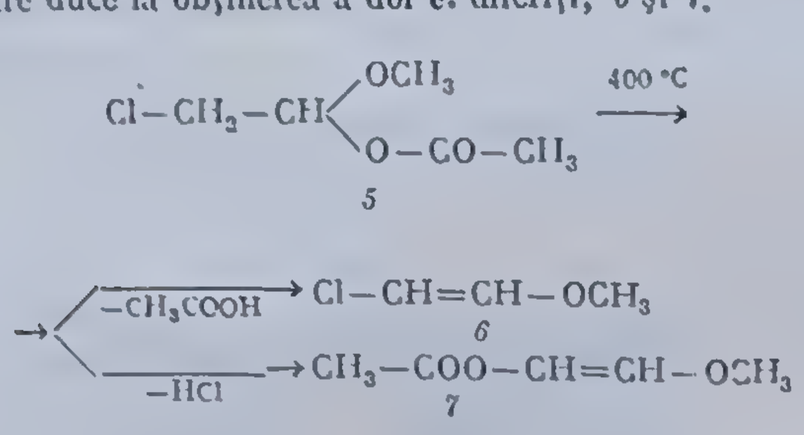
1 2 3

Tot o cale generală de obținere a e. este cea care pornește de la cetone și fosforani (6), ca de exemplu trifenilalcoxifosforanul *4*:



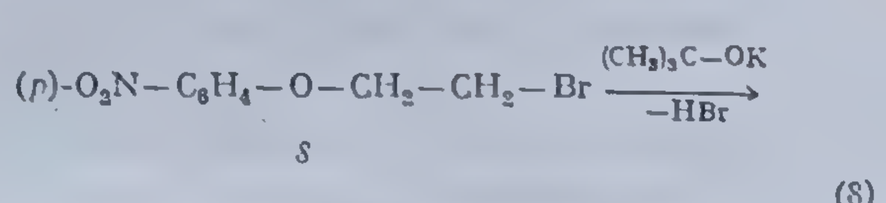
(6)

Se pot obține e. și prin descompunerea termică a unor eteri-esteri geminali, ca de exemplu *5*, prin intermediul reacției (7), care duce la obținerea a doi e. diferiți, *6* și *7*:



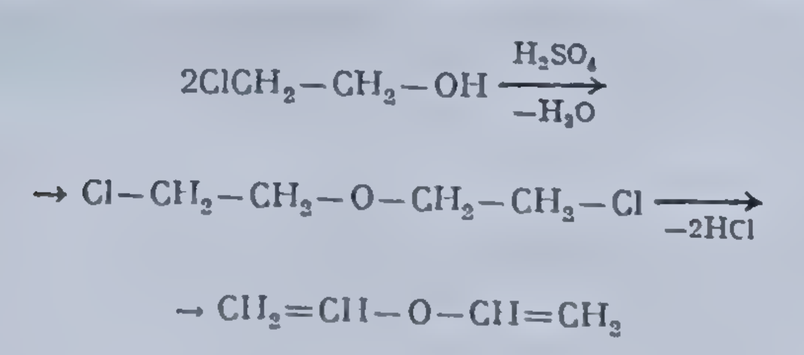
(7)

Dehidrohalogenarea unui eter β-bromurat, *8*, cu o bază puternică, duce (8) la obținerea eterului vinilic *9*:



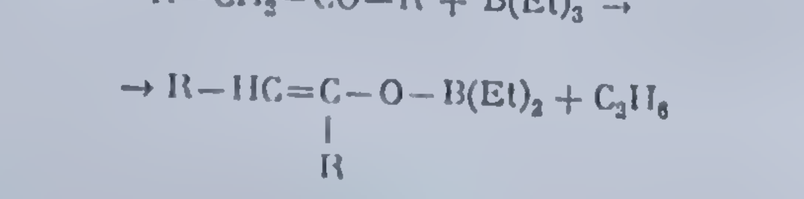
(8)

Tot printr-o reacție de dehidrohalogenare se obține în final și eterul vinilic (divinil eterul) prin secvența de reacții (9), care pornește de la etilenclorhidrină:



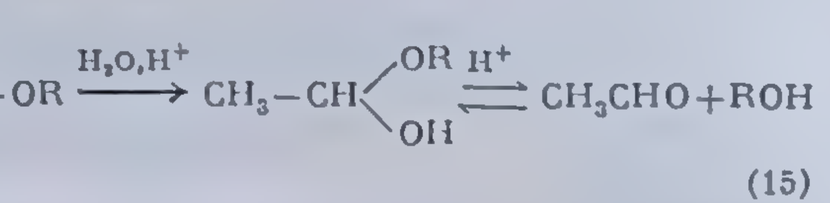
(9)

Sînt cunoscuți și e. ai borului obținuți din cetone și trialchilborani (11):



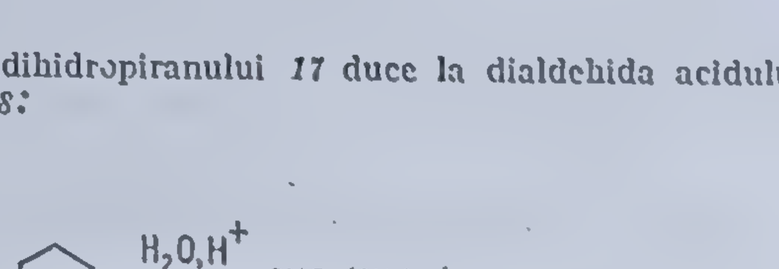
(11)

S-au sintetizat și e. ai staniului, *12*, și siliciului, *14*, pornindu-se în primul caz (12) de la acetat de izopentenil, *10*, și tributil-metoxistaniu, *11*, iar în cel de-al doilea caz (13), de la o cetonă conținînd în poziția α radicalul trialchilstanilu *13* tratată cu trialchilclorosilan:



(13)

Dintre e. cea mai mare importanță o au eterii vinilici utilizați mult ca materii prime pentru obținerea polimerilor, sau ca filodiene în sinteze dien (14):

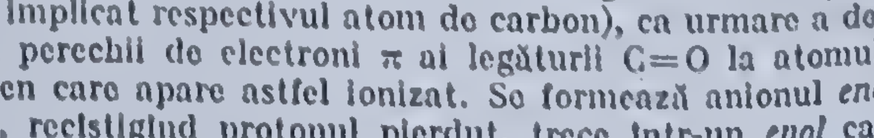


(14)

Eterii vinilici (ca și ceilalți e.) sînt instabili în mediu acid, adiționînd cu ușurință apa spre a da naștere semiacetalului acetaldehidei, care la rîndul său se descompune în aldehidă acetică și alcool (15):

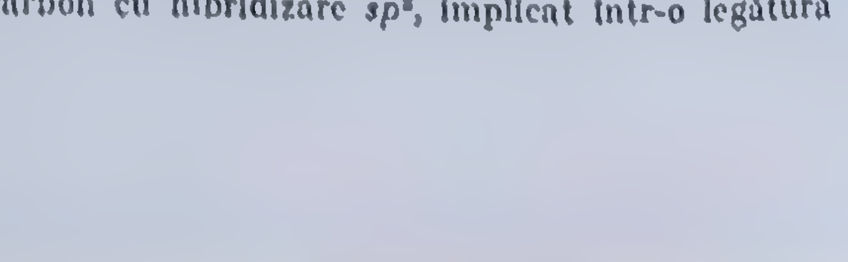
(15)

Dintre e. ciclici, hidroliza (16) dihidropiranului *15* duce la obținerea aldehidei δ-hidroxivalerianice *16*, iar hidroliza (17):



(16)

1-alcoxidihidropiranului *17* duce la dialdehida acidului glutaric *18*:

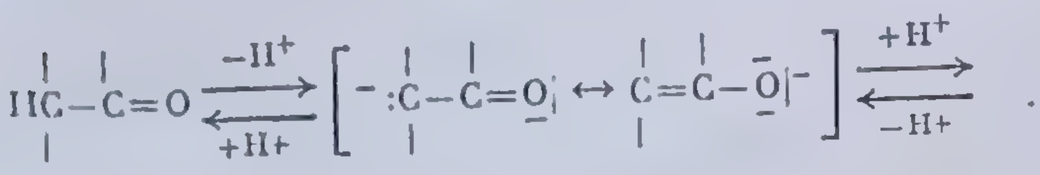


(17)

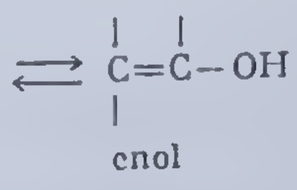
V. și *Enoli, Enolizare*

ENOLIZARE, reacție specifică pentru compușii organici care conțin în moleculă în poziția α față de o grupare $\rangle C=O$ acidifiantă (cu efect $-I$ și $-E$) un atom de hidrogen suficient de acid pentru a putea fi desprins de pe atomul de carbon. Concomitent are loc și formarea unei legături duble (în care este implicat respectivul atom de carbon), ca urmare a deplasării perechii de electroni π ai legăturii C=O la atomul de oxigen care apare astfel ionizat. Se formează anionul *enolat*, care, reeștigînd protonul pierdut, trece într-un *enol* caracterizat prin legarea directă a grupării hidroxilice de un atom de carbon cu hibridizare sp^2, implicat într-o legătură dublă

omogenă. E. compușilor carbonilici cu atom de hidrogen mobilizat în poziția α se poate realiza fie în cataliză bazică (1), fie în cataliză acidă (2):

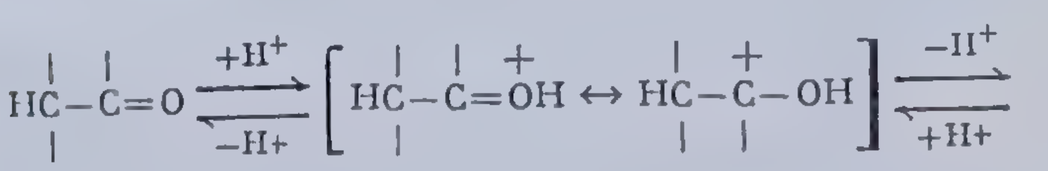


compus carbonilic — anion enolat stabilizat prin rezonanță



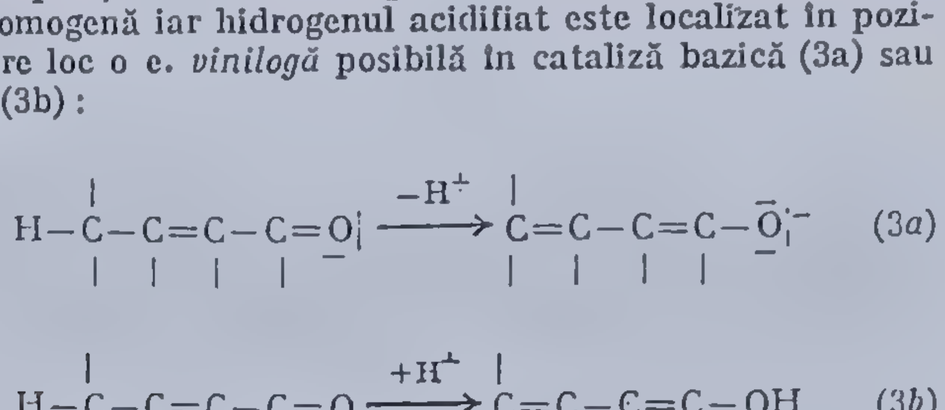
enol (1)

În cataliză bazică enolul apare în prima etapă sub forma anionului enolat, pe cînd în cataliză acidă este necesară și eliminarea protonului cu rol de catalizator (2):

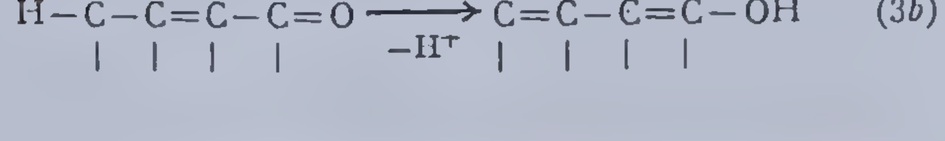


(2)

Ca urmare a e., în moleculă a avut loc migrarea unui proton și a unei perechi de electroni, fenomen mai general cunoscut sub numele de *prototropie* sau *tautomerie prototropică* ce se manifestă și în cazul *tautomeriei ceto-enolice* (oxo-enolice). Dacă în poziția α a unui compus carbonilic se află o legătură dublă omogenă iar hidrogenul acidifiat este localizat în poziția γ are loc o e. *vinilogă* posibilă în cataliză bazică (3a) sau acidă (3b):

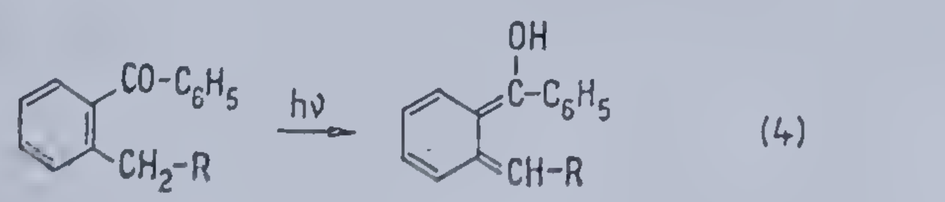


(3a)



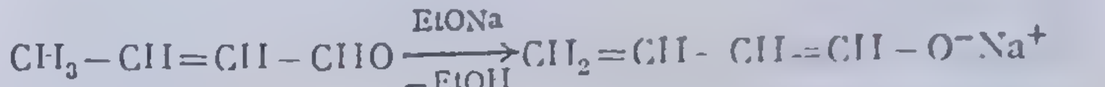
(3b)

În cazul compușilor care în poziția α nu conțin un hidrogen, ionizarea poate avea loc din poziția imediat învecinată (β), avînd astfel loc o *homo*-e. E. pot avea loc și sub influența radiațiilor luminoase. O astfel de *fotoenolizare* (4) are loc sub acțiunea luminii UV în cazul benzofenonelor cu grupări alchil în poziția *orto*, *1*:



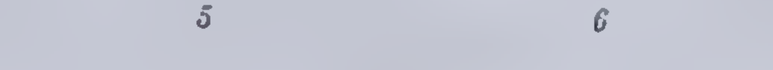
1 2

Fotoenolul *2*, cunoscut ca și majoritatea fotoenolilor doar în soluție, este rezultatul unei e. vinilogе. E. este mult favorizată de prezența în vecinătatea funcțiunii $>C=O$ a unor grupări care participă la conjugare, ca de exemplu $>C=C<$ $-NO_2$, $-C\equiv N$, $R-SO_2-$ etc. Aldehida crotonică *3* participă astfel la o reacție (5), de e. vinilogă (e. *1—4*), iar nitro-

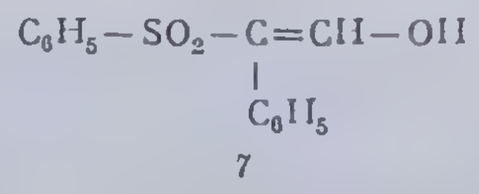


3 4 (5)

acetaldehida, *5*, și cianacetaldehida, *6*, sînt cunoscute numai sub formă de săruri ale tautomerului enolic. 2-Fenilsulfonil-



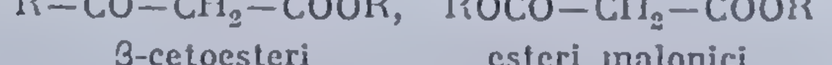
5 6



7

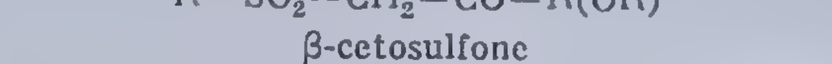
-2-fenilacetaldehida a putut fi obținută în stare pură sub forma tautomerului enolic *7*, cu p.t. = 140°C. Ca exemple de clase de compuși organici la care e. are loc cu ușurință (în funcție de valoarea pK_a), în prezența unor baze suficient de puternice, pot fi menționate:

β-aldehidocetone β-dicetone



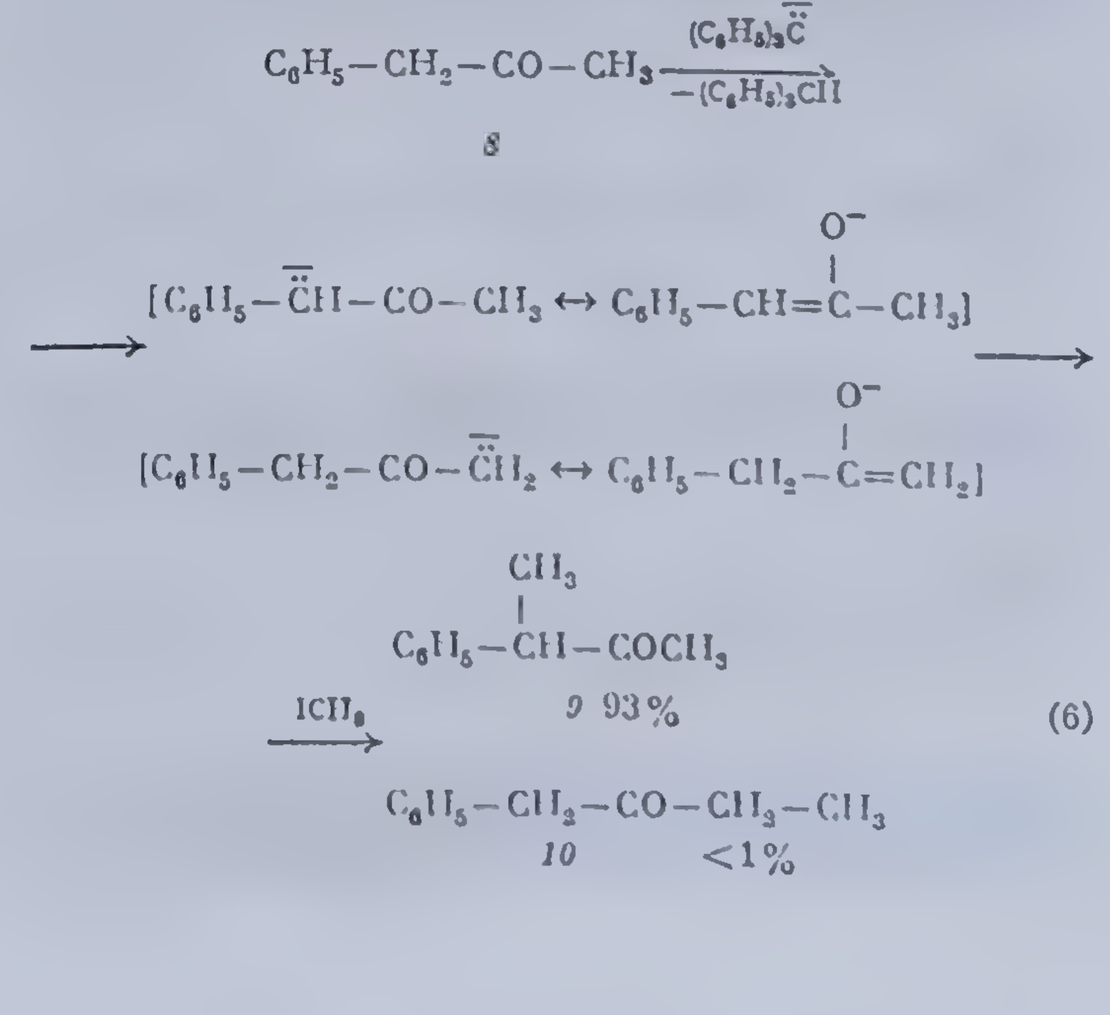
β-cetoesteri esteri malonici

esteri cianoacetici esteri nitroacetici



β-cetosulfone (β-sulfonesteri)

Toți compușii enolizabili din aceste clase conțin în moleculă un „*metilen activ*" încadrat de două funcțiuni cu efecte $-I$ și $-E$ cu efect acidifiant asupra atomilor săi de hidrogen. În unele cazuri, cum ar fi cel al fenilacetonei *8*, e. se poate realiza în două moduri, obținîndu-se doi enolați, care prin C-alchilare (6) dau aproape exclusiv izomerul *9*, al cărui

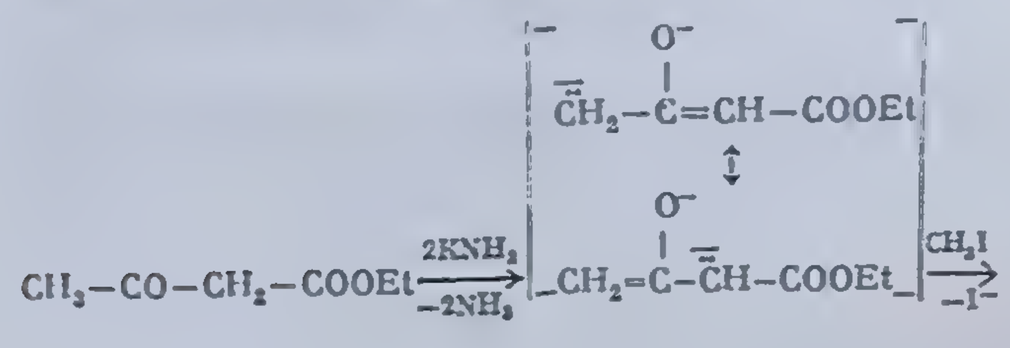


8

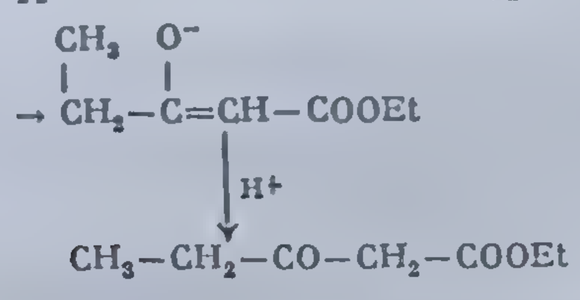
9 93% (6)

10 <1%

enolat este mult stabilizat prin posibilitatea de conjugare cu nucleul benzenic. Situația este similară în cazul esterului acetilacetic *11*, dacă e. se realizează cu EtO^-. Lucrându-se însă cu o bază foarte puternică (KNH_2), se poate realiza e. până la stadiul de dianion, *12*, a cărui C-alchilare se realizează cu precădere în poziția γ, deoarece bazicitatea și deci nucleofilicitatea acesteia este mai accentuată față de CH_3I (7); se obține ca produs principal β-cetoesterul *13:*

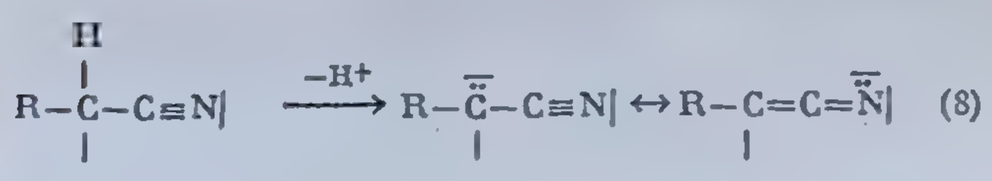


11 *12* (7)

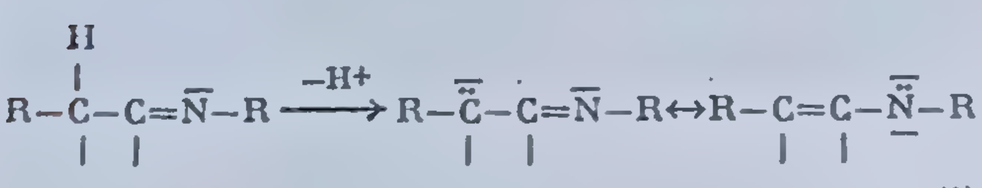


13
produs principal

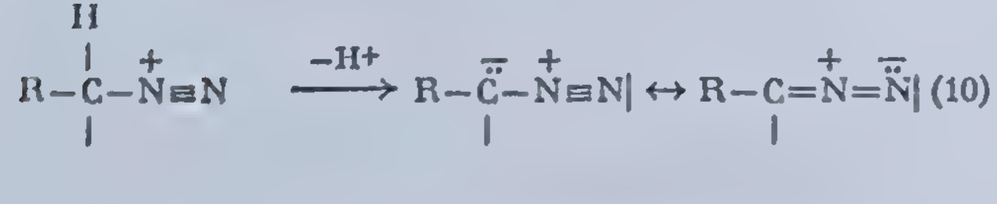
De remarcat faptul că noțiunea de e. a fost extinsă, utilizându-se în mod larg și pentru cazuri în care se realizează o extragere din moleculă a unui atom de hidrogen acidifiat (legat de un atom de carbon), sub formă de proton, fără să rezulte însă un adevărat anion enolat, pentru că îi lipsește atomul de oxigen legat direct la legătura dublă. Este cazul „e." nitrililor (8), iminelor (9), ionilor de diazoniu (10), nitro- și nitrozoderivaților (11, 12):



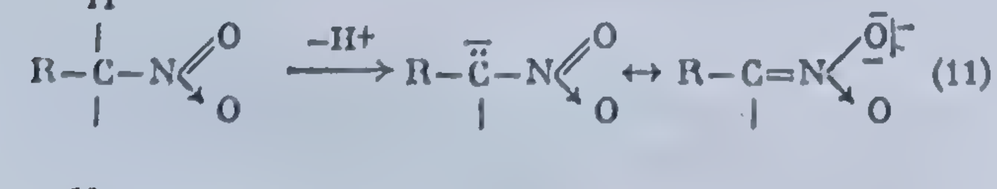
(8)



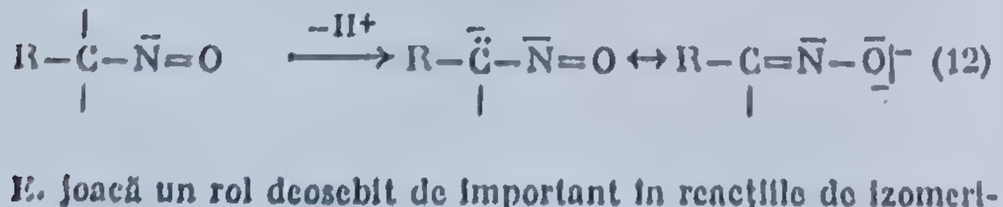
(9)



(10)

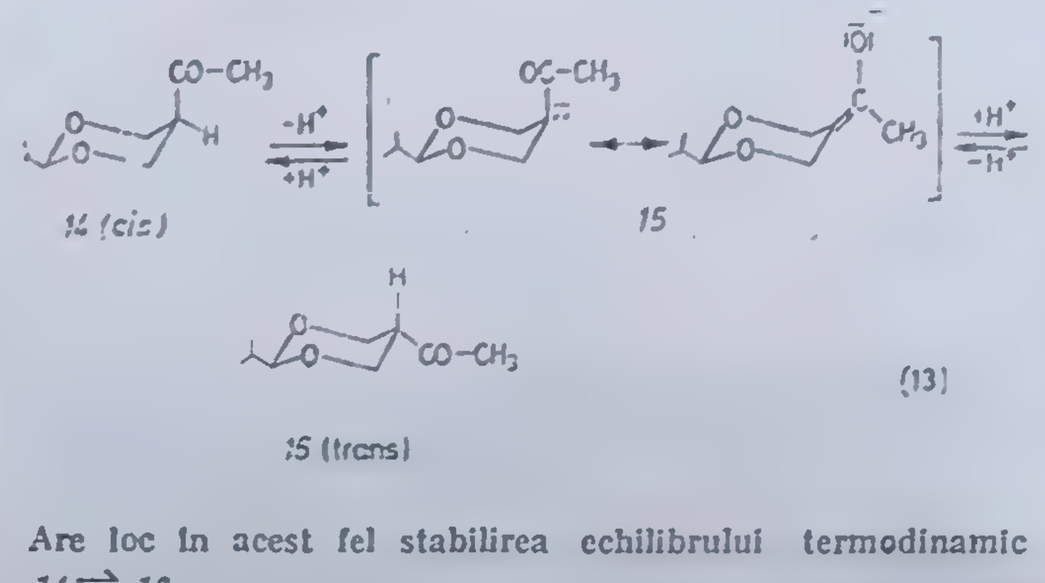


(11)



(12)

E. joacă un rol deosebit de important în reacțiile de izomerizare *cis-trans* sau în cele în care au loc racemizări sau epimerizări. E. cetonei 1,3-dioxanice *14* este cauza izomerizării diastereizomerului *cis* în cel *trans*, *16*, în mediu bazic, prin intermediul anionului enolat *15* (13):

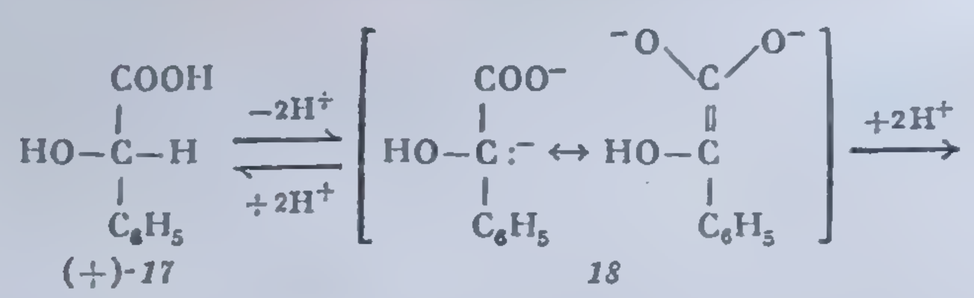


14 (cis) *15*

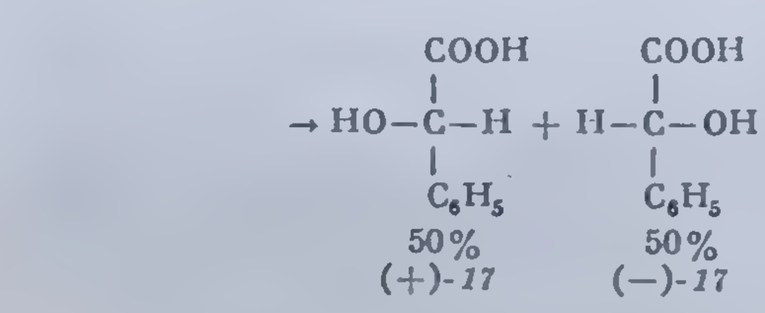
16 (trans) (13)

Are loc în acest fel stabilirea echilibrului termodinamic *14* ⇌ *16*.

E. acidului (+)-mandelic, *17*, în mediu alcalin, duce la *racemizare* (14), prin intermediul enolatului *18:*



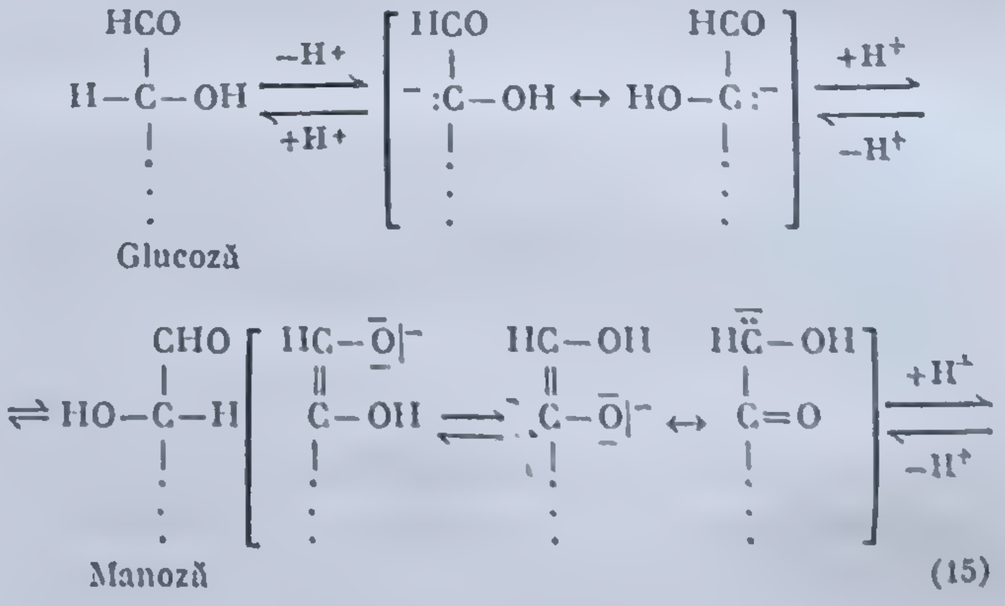
(+)-*17* *18*



(14)

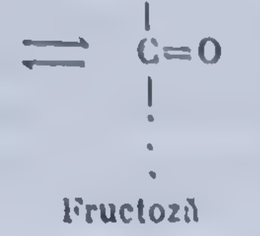
50% (+)-*17* 50% (−)-*17*

Tot e. provoacă cunoscuta *epimerizare* a unor zaharuri, de exemplu a unor hexoze, stabilindu-se în mediu slab bazic un echilibru între glucoză ⇌ fructoză ⇌ manoză (15). Structura celor trei hexoze diferă doar la nivelul atomilor C^1 și C^2.



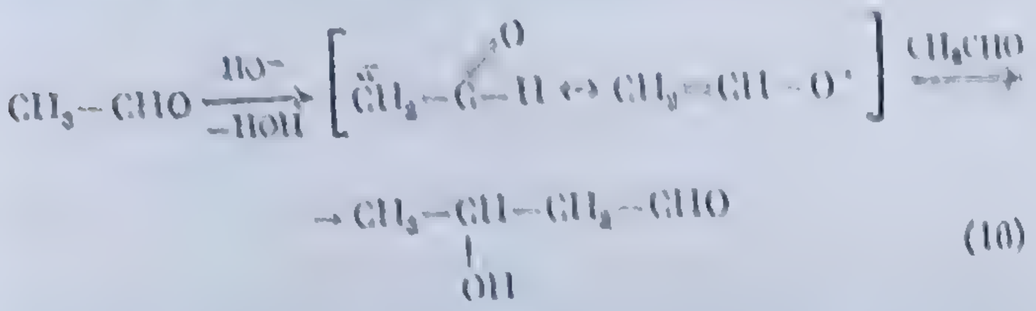
Glucoză

Manoză (15)



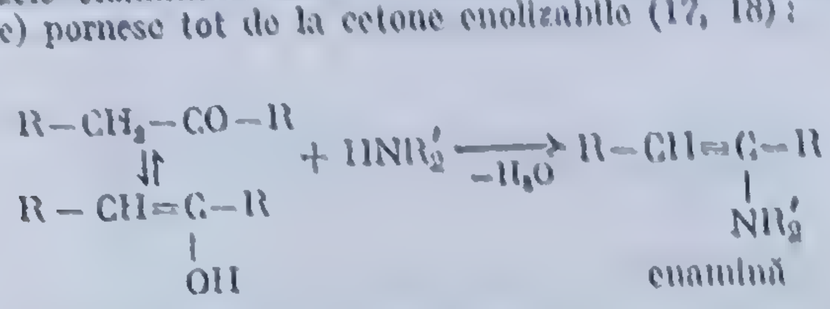
Fructoză

Reacția de e. reprezintă o etapă esențială în multe sinteze organice, ca de exemplu în cazul condensării aldolice (16), care pornește de la anionul enolat al acetaldehidei:

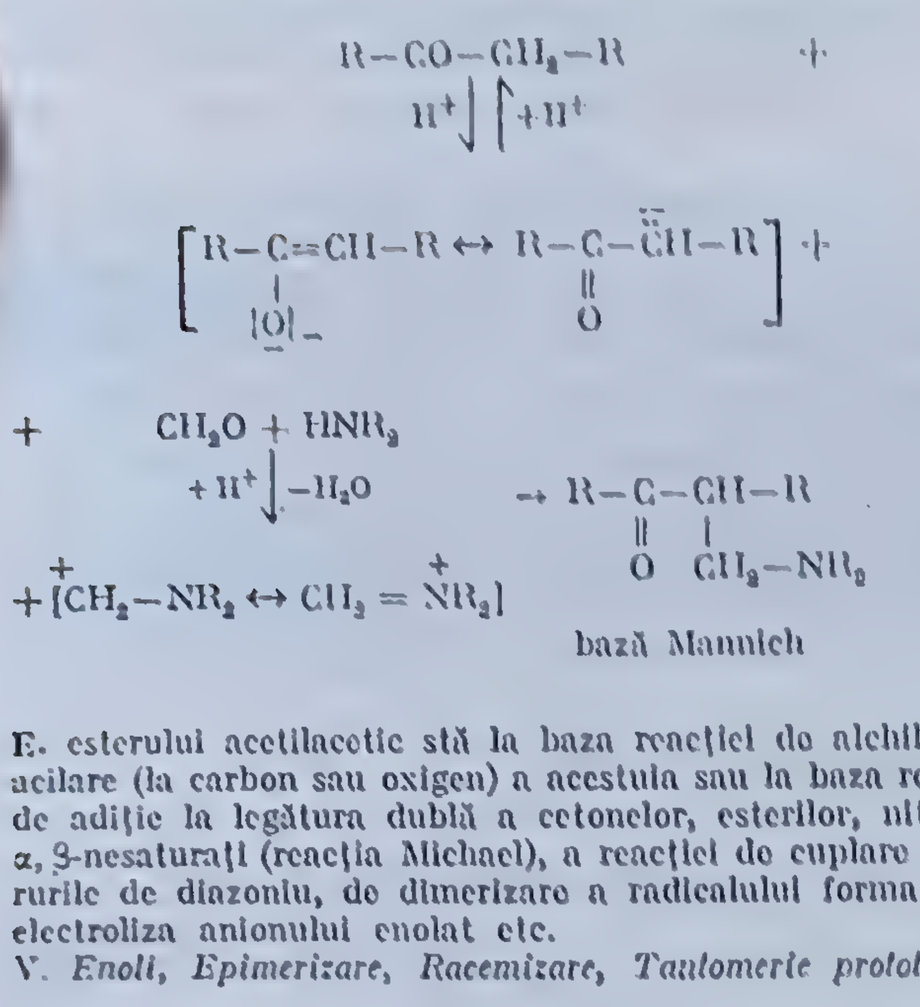


(16)

Sintezele enaminelor sau ale bazelor Mannich (β-aminocetone) pornesc tot de la cetone enolizabile (17, 18):



(17)



(18)

bază Mannich

E. esterului acetilacetic stă la baza reacției de alchilare și acilare (la carbon sau oxigen) a acestuia sau la baza reacției de adiție la legătura dublă a cetonelor, esterilor, nitrililor α,β-nesaturați (reacția Michael), a reacției de cuplare cu sărurile de diazoniu, de dimerizare a radicalului format prin electroliza anionului enolat etc.

V. Enoli, Epimerizare, Racemizare, Tautomerie prototropică

ENTALPIE, mărime termodinamică definită prin relația $h = u + Pv$, pe baza principiului I al termodinamicii. Exprimînd energia internă a unui sistem în funcție de variabilele independente T, v, ξ sau T, P, ξ, s-a constatat că în cazul al doilea este mai convenabilă introducerea unei noi funcții, care face mai accesibilă tratarea termodinamică. Astfel pentru un sistem închis cu reacție chimică simbolizată prin relația:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad (1)$$

energia internă se poate exprima funcție de temperatură, presiune și avansare:

$$u = f(T, P, \xi) \text{ în care, } \xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \qquad (2)$$

unde u este energia internă; T — temperatura; P — presiunea; ξ — avansarea definită de De Donder; A_i — participanții la reacție; ν_i — coeficientul stoechiometric al participantului i la reacție, luat prin convenție negativ pentru reactanți și pozitiv pentru produși; n_i — numărul de moli din componentul i la momentul t; n_i^0 — numărul de moli din componentul i la $t = 0$. Diferențiala totală exactă a energiei interne este:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \qquad (3)$$

Considerînd volumul v, funcție de aceleași variabile independente:

$$v = f(T, P, \xi) \qquad (4)$$

diferențiala dv este egală cu:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \qquad (5)$$

Prin înlocuirea ecuațiilor (3) și (5) în ecuația (6), expresie a principiului I al termodinamicii:

$$du = \delta q - P\,dv \qquad (6)$$

se obține:

$$\delta q = c_{P,\xi}\,dT + h_{T,\xi}\,dP + \Delta^r H_{T,P}\,d\xi \qquad (7)$$

în care s-au făcut notațiile:

$$c_{P,\xi} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{P,\xi} + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} \qquad (8\,a)$$

$$h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T,\xi} + P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi} \qquad (8\,b)$$

$$\Delta^r H_{T,P} = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,P} + P\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{T,P} \qquad (8\,c)$$

iar q reprezintă căldura, $c_{P,\xi}$, $h_{T,\xi}$, $\Delta^r H_{T,P}$ sînt coeficienții termici ai energiei interne în raport cu variabilele independente T, P, ξ (Prigogine și Defay). Repetarea termenilor în ecuațiile (8*a*, *b*, *c*) face evidentă necesitatea introducerii unei noi funcții h, e., definită de relațiile:

$$h = u + Pv \qquad (9)$$

$$h = f(T, P, \xi) \qquad (10)$$

Diferențiind ecuația (9) și înlocuind în ecuația (6) se obține o nouă expresie a principiului I al termodinamicii, de data aceasta funcție de e.:

$$\delta q = dh - v\,dP \qquad (11)$$

Diferențiala totală exactă a e. fiind:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \qquad (12)$$

atunci :

$$\delta q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] dP + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \quad (13)$$

Compararea ecuațiilor (13) și (7) aduce o formulare mai simplă a coeficienților $c_{P,\xi}$, $h_{T,\xi}$ și $\Delta^r H_{T,P}$:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} = c_{P,\xi} \quad (14\,a)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} = h_{T,\xi} + v \quad (14\,b)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} \quad (14\,c)$$

și o expresie diferențială nouă pentru e. :

$$dh = c_{P,\xi}\, dT + (h_{T,\xi} + v)\, dP + \Delta^r H_{T,P}\, d\xi \quad (15)$$

1. Definită în funcție de o mărime de stare u și de parametrii de stare P și v (dependent de T și P), e. este de asemenea o funcție de stare dependentă de variabilele independente T, P, ξ. E. este o mărime extensivă, care depinde de masa sistemului. Notația h se referă la funcția extensivă, exprimată în unități de energie : J, cal etc. Raportată la cantitatea de substanță, ea devine o funcție intensivă exprimată în $J \cdot mol^{-1}$, $cal \cdot mol^{-1}$, $J \cdot kg^{-1}$. De obicei se preferă funcția intensivă molară, notată cu H. Între cele două mărimi există relația $H = h/n$, în care n este cantitatea de substanță, exprimată în moli.
În cadrul termodinamicii clasice, e. nu poate fi determinată în valoare absolută. Ca variație de e. se poate măsura experimental calorimetric sau se poate calcula prin diferite metode. Semnificația fizică a coeficienților termici introduși rezultă prin compararea ecuațiilor (14 *a, b, c*) și (13).

c) $$\delta q = c_{P,\xi}\, dT,\ P = \text{const},\ \xi = \text{const} \quad (16)$$

$c_{P,\xi}$ se definește astfel ca fiind căldura necesară sistemului pentru a-și ridica temperatura cu un grad, la presiune și compoziție constantă. $c_{P,\xi}$ este numită capacitatea calorică la presiune și compoziție constantă, mărime termodinamică extensivă care depinde de temperatură, presiune și compoziție. Pentru 1 mol de substanță pură, $c_{P,\xi}$ devine C^0_P, numindu-se capacitatea calorică molară la presiune constantă, iar pentru n moli $c^0_P = nC^0_P$. Pentru un sistem format din mai mulți componenți, se definește capacitatea calorică parțial molară la presiune constantă a componentului i, în amestec :

$$\bar{C}_{P,i} = \left(\frac{\partial c_{P,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \quad (17)$$

Capacitatea calorică a sistemului se calculează ca o sumă a capacităților $\bar{C}_{Pi}$ multiplicate cu numărul de moli, n_i :

$$c_{P,\xi} = \sum_i n_i \bar{C}_{P,i} \quad (18\,a)$$

$c_{P,\xi}$ depinde de presiune în măsură mai mică și mai mult de temperatură. Deoarece accesibile prin date tabelate sînt numai capacitățile calorice molare ale substanțelor pure, $\bar{C}_{P,i}$ trebuie calculate sau determinate eventual printr-o metodă de determinare a mărimilor parțial molare. Pentru substanțe pure sau amestecuri gazoase ideale :

$$c_{P,\xi} = \sum_i n_i C^0_{P,i} \quad (18\,b)$$

b) $$\delta_q = h_{T,\xi}\, dP,\ T = \text{const},\ P = \text{const} \quad (19)$$

unde $h_{T,\xi}$ este cantitatea de căldură cedată de sistem la o creștere cu unitatea a presiunii în urma comprimării, la temperatură și compoziție constantă ; se numește căldură latentă de comprimare și este de obicei negativă. Pentru un gaz perfect, considerînd în relația (8 *b*) :

$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T,\xi} = 0$ și folosind ecuația de stare

$pv = nRT$ rezultă :

$$h_{T,\xi} = -v \quad (20)$$

c) $$q = \Delta^r H_{T,P}\, d\xi,\ T = \text{const};\ \xi = \text{const} \quad (21)$$

$\Delta^r H_{T,P}$ este cantitatea de căldură schimbată de sistem pentru o variație $d\xi = 1$, a avansării în condiții de T și P constante. Ea este pozitivă, dacă reacția are loc cu absorbție de căldură, sau negativă, dacă reacția are loc cu degajare de căldură (conform convenției de semn pentru δq). $\Delta^r H_{T,P}$ reprezintă căldura de reacție sau efectul termic izoterm — izobar la o variație $d\xi_{=1}$ a avansării. Ecuația (14 *c*) definește e. ca mărime termodinamică de reacție fiind derivata parțială a e. sistemului cu avansarea în condiții de T și P constante. Pentru o transformare finită, în care avansarea variază de la ξ_0 la ξ_1, căldura totală ce însoțește reacția este :

$$q_{T,P} = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \Delta^r H_{T,P}\, d\xi \quad (22)$$

Dacă $\Delta^r H_{T,P}$ nu depinde de ξ rezultă :

$$q_{T,P} = \Delta^r H_{T,P}\,(\xi_1 - \xi_0) \quad (23)$$

și pentru

$$\xi_1 - \xi_0 = 1$$

$$q_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} \quad (24)$$

În acest ultim caz, căldura totală ce însoțește reacția este o măsură directă a lui $\Delta^r H_{T,P}$. Relația (23), între căldura totală a sistemului $q_{T,P}$ și efectul termic izobar al reacției, $\Delta^r H_{T,P}$, este importantă pentru stabilirea bilanțurilor termice ale instalațiilor din industria chimică.
Cunoscînd semnificația fizică a componenților termici ai e., se poate spune că ecuația (15) reprezintă expresia diferențială a e. funcție de parametrii măsurabili experimental. Pentru cazurile particulare :

$$P = \text{const},\ \xi = \text{const},\ dh = c_{P,\xi}\, dT \quad (25)$$

$$T = \text{const},\ \xi = \text{const},\ dh = (h_{T,\xi} + v)\, dP \quad (26)$$

$$T = \text{const},\ P = \text{const},\ dh = \Delta^r H\, d\xi \quad (27)$$

atunci :

$$\delta q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} \mathrm{d}\xi \quad (13)$$

Compararea ecuațiilor (13) și (7) aduce o formulare mai simplă a coeficienților $c_{P,\xi}$, $h_{T,\xi}$ și $\Delta^r H_{T,P}$:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} = c_{P,\xi} \quad (14\,a)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} = h_{T,\xi} + v \quad (14\,b)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} \quad (14\,c)$$

și o expresie diferențială nouă pentru e. :

$$\mathrm{d}h = c_{P,\xi}\,\mathrm{d}T + (h_{T,\xi} + v)\,\mathrm{d}P + \Delta^r H_{T,P}\,\mathrm{d}\xi \quad (15)$$

I. Definită în funcție de o mărime de stare u și de parametrii de stare P și v (dependent de T și P), e. este de asemenea o funcție de stare dependentă de variabilele independente T, P, ξ. E. este o mărime extensivă, care depinde de masa sistemului. Notația h se referă la funcția extensivă, exprimată în unități de energie : J, cal etc. Raportată la cantitatea de substanță, ea devine o funcție intensivă exprimată în $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$, $\mathrm{cal \cdot mol^{-1}}$, $\mathrm{J \cdot kg^{-1}}$. De obicei se preferă funcția intensivă molară, notată cu H. Între cele două mărimi există relația $H = h/n$, în care n este cantitatea de substanță, exprimată în moli.
În cadrul termodinamicii clasice, e. nu poate fi determinată în valoare absolută. Ca variație de e. se poate măsura experimental calorimetric sau se poate calcula prin diferite metode. Semnificația fizică a coeficienților termici introduși rezultă prin compararea ecuațiilor (14 *a*, *b*, *c*) și (13).

a) $$\delta q = c_{p,\xi}\,\mathrm{d}T,\ P = \text{const},\ \xi = \text{const} \quad (16)$$

$c_{P,\xi}$ se definește astfel ca fiind căldura necesară sistemului pentru a-și ridica temperatura cu un grad, la presiune și compoziție constantă. $c_{P,\xi}$ este numită capacitatea calorică la presiune și compoziție constantă, mărime termodinamică extensivă care depinde de temperatură, presiune și compoziție. Pentru 1 mol de substanță pură, $c_{P,\xi}$ devine C^0_P, numindu-se capacitatea calorică molară la presiune constantă, iar pentru n moli $c^0_P = nC^0_P$. Pentru un sistem format din mai mulți componenți, se definește capacitatea calorică parțial molară la presiune constantă a componentului i, în amestec :

$$\bar{C}_{P,i} = \left(\frac{\partial c_{P,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \quad (17)$$

Capacitatea calorică a sistemului se calculează cu o sumă a capacităților $\bar{C}_{P,i}$ multiplicate cu numărul de moli, n_i :

$$c_{P,\xi} = \sum_i n_i \bar{C}_{p,i} \quad (18\,a)$$

$c_{P,\xi}$ depinde de presiune în măsură mai mică și mai mult de temperatură. Deoarece accesibile prin date tabelate sînt numai capacitățile calorice molare ale substanțelor pure, $\bar{C}_{P,i}$ trebuie calculate sau determinate eventual printr-o metodă de determinare a mărimilor parțial molare. Pentru substanțe pure sau amestecuri gazoase ideale :

$$c_{P,\xi} = \sum_i n_i C^0_{P,i} \quad (18\,b)$$

b) $$\delta_q = h_{T,\xi}\,\mathrm{d}P,\ T = \text{const},\ P = \text{const} \quad (19)$$

unde $h_{T,\xi}$ este cantitatea de căldură cedată de sistem la o creștere cu unitatea a presiunii în urma comprimării, la temperatură și compoziție constantă ; se numește căldură latentă de comprimare și este de obicei negativă. Pentru un gaz perfect, considerînd în relația (8 *b*) :

$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T,\xi} = 0$ și folosind ecuația de stare $pv = nRT$ rezultă :

$$h_{T,\xi} = -v \quad (20)$$

c) $$q = \Delta^r H_{T,P}\,\mathrm{d}\xi,\ T = \text{const};\ \xi = \text{const} \quad (21)$$

$\Delta^r H_{T,P}$ este cantitatea de căldură schimbată de sistem pentru o variație $\mathrm{d}\xi = 1$, a avansării în condiții de T și P constante. Ea este pozitivă, dacă reacția are loc cu absorbție de căldură, sau negativă, dacă reacția are loc cu degajare de căldură (conform convenției de semn pentru δq). $\Delta^r H_{T,P}$ reprezintă căldura de reacție sau efectul termic izoterm — izobar la o variație $\mathrm{d}\xi_{=1}$ a avansării. Ecuația (14 *c*) definește e. ca mărime termodinamică de reacție fiind derivata parțială a e. sistemului cu avansarea în condiții de T și P constante. Pentru o transformare finită, în care avansarea variază de la ξ_0 la ξ_1, căldura totală ce însoțește reacția este :

$$q_{T,P} = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \Delta^r H_{T,P}\,\mathrm{d}\xi \quad (22)$$

Dacă $\Delta^r H_{T,P}$ nu depinde de ξ rezultă :

$$q_{T,P} = \Delta^r H_{T,P}\,(\xi_1 - \xi_0) \quad (23)$$

și pentru

$$\xi_1 - \xi_0 = 1$$

$$q_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} \quad (24)$$

În acest ultim caz, căldura totală ce însoțește reacția este o măsură directă a lui $\Delta^r H_{T,P}$. Relația (23), între căldura totală a sistemului $q_{T,P}$ și efectul termic izobar al reacției, $\Delta^r H_{T,P}$, este importantă pentru stabilirea bilanțurilor termice ale instalațiilor din industria chimică.
Cunoscînd semnificația fizică a componenților termici ai e., se poate spune că ecuația (15) reprezintă expresia diferențială a e. funcție de parametrii măsurabili experimental. Pentru cazurile particulare :

$$P = \text{const},\ \xi = \text{const},\ \mathrm{d}h = c_{P,\xi}\,\mathrm{d}T \quad (25)$$

$$T = \text{const},\ \xi = \text{const},\ \mathrm{d}h = (h_{T,\xi} + v)\,\mathrm{d}P \quad (26)$$

$$T = \text{const},\ P = \text{const},\ \mathrm{d}h = \Delta^r H\,\mathrm{d}\xi \quad (27)$$

se obțin ecuațiile (25, 26, 27) care se pot folosi în calculul variației finite a e. cu parametrii de stare, temperatură, presiune, respectiv, avansare :

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_{P,\xi}(T)\, \mathrm{d}T,\quad P = \text{const},\ \xi = \text{const} \tag{28}$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} (h_{T,\xi} + v)\, \mathrm{d}P,\quad T = \text{const},\ \xi = \text{const} \tag{29}$$

$$\Delta h = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta^r H_{T,P}(\xi)\, \mathrm{d}\xi,\quad T = \text{const},\ P = \text{const} \tag{30}$$

Mărimea $h_{T,\xi}$ se poate determina experimental sau se poate calcula (v. *Entropie*, ecuația 49) cu relația :

$$h_{T,\xi} = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} \tag{29 a}$$

Apelînd la principiul II al termodinamicii, pentru sisteme închise în care au loc procese ireversibile, s-a stabilit ecuația :

$$T\mathrm{d}s = \delta q + \delta q' \tag{31}$$

în care s este entropia sistemului, $\delta q'$ — căldura necompensată, egală cu zero pentru procese reversibile și pozitivă pentru procese ireversibile (v. *Entropie*, ecuația 10 criteriul entropiei create). În acest caz expresia unită a principiului I și II, folosind ecuația (11), este :

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}P + \delta q' \tag{32}$$

sau

$$\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P - \delta q'$$

În condiții de s și P constante :

$$\begin{aligned} &\delta q' = -\,\mathrm{d}h = 0 \text{ pentru procese reversibile} \\ &\delta q' = -\,\mathrm{d}h > 0 \text{ pentru procese ireversibile} \end{aligned} \tag{33}$$

sau însumînd cele două relații :

$$\mathrm{d}h_{s,P} \leqslant 0 \tag{33 a}$$

Rezultă că, într-un sistem închis, în condiții de s și P constante, au loc spontan numai acele procese însoțite de o scădere a e. sistemului ; la echilibru, e. este minimă și se menține la o valoare constantă. E. este astfel pentru sistemele închise un criteriu de echilibru și de evoluție a proceselor spontane, un potențial termodinamic asociat parametrilor s și P. (Pentru condiții de s și v v. *Energie internă*, pentru T și v, v. *Energie liberă*, pentru T și P — *Entalpie liberă*, iar pentru sisteme izolate — *Entropie*.)

Dar

$$\mathrm{d}q' = A\mathrm{d}\xi \geqslant 0 \tag{34}$$

în care A este afinitatea chimică a reacției (De Donder). Atunci :

$$\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}P - A\,\mathrm{d}\xi \tag{35}$$

E. se poate astfel exprima în funcție de variabilele (s, P, ξ) și diferențiala sa totală exactă este :

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{P,\xi}\mathrm{d}s + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{s,\xi}\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{P,s}\mathrm{d}\xi \tag{36}$$

Comparînd relațiile (35) și (36), se obțin expresiile derivatelor parțiale ale e. cu parametrii s, P, ξ :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{P,\xi} = T \tag{37 a}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{s,\xi} = v \tag{37 b}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{s,P} = -A \tag{37 c}$$

Aplicînd funcției h o proprietate a funcțiilor de stare, conform căreia derivata de ordinul II este aceeași, indiferent de calea urmată, se poate scrie un set nou de ecuații, importante în calcule termodinamice :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{s,\xi} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{P,\xi} \tag{38 a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{s,P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial s}\right)_{P,\xi} \tag{38 b}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{s,P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{s,\xi} \tag{38 c}$$

II. În cazul în care în sistem au loc mai multe reacții chimice, expresia căldurii necompensate este după De Donder :

$$\mathrm{d}q' = \sum_{j=1}^{r} A_j \cdot \mathrm{d}\xi_j \geqslant 0 \tag{39}$$

în care A_j este afinitatea reacției j din cele 1, 2 ... r reacții, iar ξ_j este avansarea reacției j.
Atunci variația e. sistemului exprimată prin ecuația (35) devine :

$$\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P - \sum_{j=1}^{r} A_j \cdot \mathrm{d}\xi_j \tag{40}$$

Afinitatea reacției j este definită în condiții de s și P prin relația :

$$A_j = -\left(\frac{\partial h}{\partial \xi_j}\right)_{s,P} \tag{41}$$

În acest caz, lîngă ecuațiile (38 a, 38 b, 38 c) mai trebuie adăugată ecuația :

$$\left(\frac{\partial A_j}{\partial \xi_{j'}}\right)_{s,P} = \left(\frac{\partial A_{j'}}{\partial \xi_j}\right)_{s,P},\ \text{în care } j, j' = 1,2 \ldots r \tag{42}$$

III. În cazul particular al sistemelor închise fără reacție chimică sau alt proces ireversibil, e. este o funcție de stare dependentă numai de parametrii termodinamici T și P.

$$h = h(T, P) \tag{43}$$

Diferențiala totală a funcției este:

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \tag{44 a}$$

sau folosind funcția molară H:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}P \tag{44 b}$$

Înlocuind în ecuația (11) exprimată prin mărimi molare, se obține:

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\mathrm{d}P \tag{45}$$

ecuație similară cu ecuația (13), particularizată însă la sisteme fără reacție chimică.
Pentru a obține expresia diferențială a e. utilizînd numai parametrii măsurabili experimental se apelează la expresia diferențială a entropiei (v. *Entropie*, ecuația 59):

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \alpha V \mathrm{d}P \tag{46}$$

în care α este coeficientul de dilatare termică la presiune constantă, iar V — volumul molar. Înlocuind această expresie în ecuația (11), exprimată în mărimi molare și notînd $\delta Q = T\mathrm{d}S$ pentru procese reversibile, se obține

$$\mathrm{d}H = \delta Q + V\mathrm{d}P = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P \tag{47}$$

$$\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \tag{48 a}$$

sau:

$$\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T + V(1 - \alpha T)\,\mathrm{d}P \tag{48 b}$$

Plecînd de la această ecuație se poate calcula variația de e. în procese finite, cu temperatura și presiunea. Astfel se poate scrie:

$$\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T,\ P = \text{const} \tag{49}$$

sau integrînd:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\,\mathrm{d}T,\ P = \text{const} \tag{50}$$

În cazul în care în sistem au loc schimbări de stare de agregare sau transformări polimorfe, procesul global este descompus în procese parțiale simple, constînd fie din schimbări de temperatură fără modificări de stare de agregare, fie din schimbări izoterm-izobare ale stării de agregare, pentru care se poate aplica ecuația (50). E. procesului global reprezintă suma variațiilor de e. pentru procesele simple. Astfel, dacă se consideră încălzirea unui mol de substanță solidă între T_1 și T_2, interval în care se topește, apoi se vaporizează, variația de e. a procesului global este:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_t} (C_p)_s\,\mathrm{d}T + \Delta^t H + \int_{T_t}^{T_V} (C_p)_l \mathrm{d}T + \Delta^v H + \int_{T_V}^{T_2} (C_p)_g\,\mathrm{d}T \tag{51}$$

în care $\Delta^t H$, $\Delta^v H$ reprezintă e. de topire, respectiv de vaporizare iar $(C_p)_s$ și $(C_p)_l$, $(C_p)_g$ — capacitățile calorice ale solidului, respectiv lichidului și gazului. Similar cu ecuația (49) se poate scrie variația e. cu presiunea, în condiții de T = const.

$$\mathrm{d}H = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P,\ T = \text{const} \tag{52}$$

sau

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} \left[V - T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P\right]\mathrm{d}P,\ T = \text{const} \tag{53}$$

care necesită, pentru calcule riguroase, folosirea ecuațiilor de stare ale gazului real.

IV. Conform ecuației (11), în condiții izobare (P = const) schimbul de căldură δq este egal cu variația de e. a sistemului:

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h,\ P = \text{const.} \tag{54}$$

Variația de e. reprezintă astfel efectul termic al proceselor ce au loc la presiune constantă (de exemplu la presiunea atmosferică): reacții chimice, transformări de fază, procese de dizolvare, diluare, amestecare, procese de disociere, de adsorbție, de absorbție etc. Se folosesc frecvent termenii de căldură sau e. de reacție, e. de transformare, e. de amestec etc. Similar pentru V = const se folosește funcția energie internă (v. *Energie internă*). (E. de amestecare — v. *Căldură de dizolvare;* E. de diluare — v. *Căldură de diluare;* E. de dizolvare — v. *Căldură de dizolvare;* E. de disociere — v. *Căldură de disociere.*)

E. de reacție, este efectul termic al unei reacții chimice în condiții de temperatură și presiune constantă, pentru o variație unitară a avansării reacției (ec. 21). De menționat, referitor la efectul termic de reacție, faptul că, similar cu $\Delta^r H_{T,P}$, aceasta se mai poate exprima ca efect izoterm — izocor $\Delta^r U_{T,v}$, efect izobar — adiabat $\Delta^r Y_{P,h}$ sau ca efect izocor — adiabat ($\Delta^r Y_{u,v}$). $\Delta^r U_{T,v}$ se folosește în cazul reacțiilor realizate în spații închise, $\Delta^r Y_{P,h}$ la reacții foarte rapide, în spații deschise (de ex. flăcări) iar $\Delta Y_{u,v}$ la reacții adiabate decurgînd într-un spațiu închis. Deoarece condițiile de T și P constante sînt cel mai frecvent întîlnite practic, efectul termic în forma $\Delta^r H_{T,P}$, este cel mai folosit.

I. Definită termodinamic prin ecuația (14 c) **e. de reacție** este o mărime termodinamică de reacție. Ea este egală cu suma algebrică a e. parțial molare ale participanților la reacție multiplicată cu coeficienții stoechiometrici:

$$\Delta^r H_{T,P} = \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{T,P} \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}\xi} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i, \tag{55}$$

în care

$$\left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \bar{H}_i \qquad (56)$$

și

$$\frac{dn_i}{d\xi} = \nu_i \text{ (v. ecuația 2)} \qquad (57)$$

$\bar{H}_i$ este e. parțial molară a participantului i la reacție. Pentru un sistem în care au loc mai multe reacții simultane, variația de e. pentru o reacție oarecare j este:

$$(\Delta^r H_{T,P})_j = \left(\frac{\partial h}{\partial \xi_j}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_{ji}\bar{H}_i \quad j = 1 \ldots r \qquad (58)$$

$\Delta^r H_{T,P}$ este variația de e. de reacție j; ν_{ji} — coeficientul stoechiometric al participantului i în reacția j.

E. parțial molară a unui component în amestec, exprimată în funcție de potențialul chimic al aceluiași component (conform unei ecuații de tip Gibbs-Helmholtz) este:

$$\bar{H}_i = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\delta T} = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \qquad (59)$$

în care: $\mu_i = \mu_i^0(T,\ P) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln X_i\gamma_i$ (60)

μ_i este potențialul chimic al componentului i; μ_i^0 — potențialul chimic standard; γ_i — coeficientul de activitate, iar X_i — fracția molară. În expresia potențialului chimic ca și a e. parțial molare, primul termen se referă la valoarea funcției pentru componentul aflat în stare pură, iar cel de al doilea termen la efectul amestecării asupra valorii integrale a funcției. Variația de e. de reacție este deci egală cu:

$$\Delta^r H_{T,P} = -T^2 \sum_i \nu_i \frac{\partial\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)}{\delta T} - RT^2 \sum_i \nu_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \qquad (61)$$

În cazul în care participanții la reacție sînt faze monocomponente sau componenți ai unor soluții ideale, variația de e. de reacție este egală cu variația stoechiometrică a e. standard ale componenților puri, și se numește e. de reacție standard:

$$\Delta^r H^0_{T,P} = -T^2 \sum_i \nu_i \frac{\partial\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)}{\partial T} = \sum_i \nu_i H_i^0 \qquad (62)$$

În ceea ce privește noțiunea de „standard", terminologia folosită de diverși autori nu este încă aceeași. În general sînt întîlnite frecvent trei situații:

1) în care se precizează anumite condiții de concentrații (de exemplu starea de component pur, starea de diluție infinită etc.).

2) în care se precizează în plus condiția de presiune (de obicei 1 atm).

3) în care se precizează, în afară de 1) și 2), și condiția de temperatură (de obicei $T = 208{,}16$ K, dar poate fi și 0K sau 0°C). Convenția 2), folosită în general de autori americani ca și de Lewis și Randell, și convenția 3) prezentînd unele ambiguități, se recomandă convenția 1) (Prigogine, Defay, Guggenheim). Orice altă specificație referitoare la temperatură și presiune se precizează. De exemplu, variația de e. standard de 1 atm și 298,16 K se notează $\Delta H°$ (298,1 atm). În cărțile de specialitate și tabelele de date termochimice persistă încă notația de ΔH^0_{298} care se referă concomitent la condiția de component pur, $P = 1$ atm și $T = 298{,}16$ K. Relațiile (55) sau (62) nu au aplicabilitate practică deoarece e. parțial molare ale substanțelor nu sînt cunoscute și nu se pot măsura sau calcula decît variații de e. nu și valori absolute ale acestela. E. de reacție *a*) se calculează din date termochimice, pe baza legii lui Hess, dacă se cunosc e. de formare sau de ardere ale participanților la reacție sau din alte mărimi termodinamice de reacție, *b*) se calculează aproximativ cu ajutorul unor reguli termochimice sau *c*) se determină experimental prin metode calorimetrice.

a) Conform legii lui Hess, efectul termic al unei reacții ($\Delta^r H_{T,P}$ sau oricare altă funcție similară) este același, independent de etapele urmate de reacție, și depinde numai de starea inițială și finală a sistemului (adică de natura și starea reactanților și a produșilor de reacție). Legea lui Hess este de fapt o consecință a faptului că e. este funcție de stare. Ca urmare, ecuațiile termochimice pot fi adăugate și scăzute ca și ecuațiile algebrice. Astfel se consideră un set de r ecuații al căror efect termic se cunoaște și care se pot scădea sau adăuga pentru a obține reacția $(r+1)$. Ecuațiile multiplicate cu coeficienții λ_j și însumate algebric dau ecuația $(r+1)$. Aceleași operații se pot aplica și e. reacțiilor respective. Matematic, legea lui Hess, ținînd cont de relația (58), se poate exprima prin ecuația:

$$(\Delta^r H_{T,P})_{r+1} = \sum_{j=1}^{r} \lambda_j \sum_{i=1}^{c} \nu_{ji}\bar{H}_i = \sum_{j=1}^{r} \lambda_j (\Delta^r H_{T,P})_j \qquad (63)$$

în care $(\Delta^r H_{T,P})_{r+1}$ este efectul termic necunoscut al reacției $r+1$; $(\Delta^r H_{T,P})_j$ — efectul termic cunoscut al reacției j din sistemul de $j = 1{,}2 \ldots r$ reacții: ν_{ji} = coeficientul stoechiometric al participantului i în reacția j; λ_j — coeficientul de multiplicare a reacției j. De precizat că legea lui Hess se poate aplica pentru un set de reacții realizate în aceleași condiții de T și P, în care participanții se notează nu numai prin natura lor chimică, ci și prin starea de agregare, polimorfă sau alotropă. Setul de reacții ce se pot combina pentru a obține reacția al cărei efect termic nu se cunoaște poate cuprinde:

— reacții de formare pentru toți participanții la reacția dată;

— reacții de ardere (combustie) ale participanților la reacție:

— reacții oarecare care multiplicate cu coeficienți λ_j și însumate algebric dau reacția al cărui efect termic nu se cunoaște.

În cazul folosirii reacțiilor de formare se consideră ciclul

$$\sum \nu_i R_i \xrightarrow{\lambda_1} \Delta^r H_{T,P} \xrightarrow{\lambda_2} \sum \nu_i P_i$$

elemente chimice în stare naturală

Conform legii lui Hess:

$$\Delta^r H_{T,P} = -h_1 + h_2 = -\sum_R |\nu_i|(\Delta^f H_{T,P})_i + \sum_P |\nu_i|(\Delta^f H_{T,P})_i \qquad (64)$$

Renunțînd la simbolul de reactant (R) și produs (P), rezultă:

$$\Delta^r H_{T,P} = \sum_{i=1}^{c} \nu_i (\Delta^f H_{T,P})_i \; ; \; \nu_i < 0 \text{ pentru reactanți}$$

$$\nu_i > 0 \text{ pentru produși} \qquad (65)$$

în care $(\Delta^f H_{T,P})_i$ reprezintă e. de formare a participantului i la reacție. Similar se poate deduce:

$$\Delta^r H_{T,P} = -\sum_{i=1}^{c} \nu_i (\Delta^c H_{T,P})_i \qquad (66)$$

în care $(\Delta^c H_{T,P})_i$ este e. de combustie a participantului i la reacție. Se folosesc noțiunile de e. de formare și e. de ardere. E. de formare a unei substanțe este efectul termic ce se produce la formarea unui mol de substanță din elemente, luate în starea lor stabilă la o temperatură și presiune constantă. E. de ardere este efectul termic ce se produce la oxidarea unui mol de substanță cu oxigen, pînă la formarea de oxizi superiori stabili în condițiile de temperatură și presiune constante. Se folosește îndeosebi pentru compuși organici. Pentru a putea compara între ele diferite e. de formare sau de ardere ale substanțelor în stare pură ele trebuie să fie exprimate în aceleași condiții de temperatură și presiune. În termochimie aceste condiții sînt 298,16 K și 1 atm. Efectele termice astfel definite, se numesc e. sau căldură standard de formare, respectiv ardere (v. *Căldură de formare* și *Căldură de ardere*). Acestea sînt tabelate pentru multe substanțe și se folosesc practic pentru calcularea e. standard de reacție în condiții de 298 K și 1 atm.

Exemple:

1) Să se calculeze variația de e. standard la

$T = 298{,}16$ K și $P = 1$ atm, pentru reacția:

$$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) = 2\ CO_2(g) + H_2O(l),$$

cunoscînd e. de formare standard la 298 K și 1 atm ale participanților la reacții date în ordinea în care sînt scrișii în reacție (226,75; 0, −393,51; − 285,84) kJ · mol^{-1}. Aplicînd ecuația (65) se obține:

$$\Delta^r H^0_{298,1\,atm} = 2(-393{,}51) + (-285{,}84) - 226{,}75 = -1299{,}61 \text{ kJ}.$$

2) Să se calculeze variația de e. standard la 798 K și 1 atm pentru reacția:

$$4\ C\ (grafit) + 5\ H_2(g) = C_4H_{10}\ (g).$$

Cunoscînd e. de ardere ale substanțelor participante la reacție: (− 393,51); (−201,84); (− 2880,58 kJ · mol^{-1}). Aplicînd ecuația (66) se obține:

$$\Delta^r H^0_{298,1\,atm} = 4\,(-393{,}51) + 5\,(-201{,}84) -$$

$$-\,(-2880{,}58) = -152{,}66 \text{ kJ}$$

În cazul în care reacțiile sînt oarecare problemul care se pune este aflarea coeficientului de multiplicare λ_j. Un mod de rezolvare este prezentat în exemplul 3.

3) Să se determine efectul termic standard ($T = 298$ K $P = 1$ atm) al reacției:

$$3\ C_{(s)} + 3\ H_2(g) = C_3H_6\ (g)$$

cunoscînd efectele termice standard ale reacțiilor:

1) $C_3H_6(g) + H_2\,(g) = C_3H_8(g)$ $\Delta^r H^0_1 = -\,123{,}93$ kJ

2) $C_3H_8(g) + 5O_2(g) = 3CO(g) + 4\,H_2O(l)$ $\Delta^r H^0_2 = -2221{,}62$ kJ

3) $C(s) + O_2(g) = CO_2$ $\Delta^r H^0_3 = -\,393{,}51$ kJ

4) $H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O$ $\Delta^r H^0_4 = -\,285{,}84$ kJ

Metoda de rezolvare se bazează pe o relație matriceală din algebra liniară. Astfel dacă o reacție este o combinație liniară a r reacții independente, toate cele $(r + 1)$ reacții implicînd c substanțe chimice, există relația:

$$\nu_i = \sum_{j=1}^{r} \lambda_j \nu_{ji} \quad i = 1,2 \ldots c \qquad (67)$$

sau în scriere matriceală:

$$\|\nu_i\|T = \|\lambda_j\|T\|\nu_{ji}\| \qquad (68)$$

ν_{ji} sînt elementele matricei $\|\nu_{ji}\|$ egale cu coeficienții stoechiometrici ai celor c substanțe în cele r reacții independente, ν_i — elementele vectorului $\|\nu_i\|$ reprezentînd coeficienții stoechiometrici ai reacției de combinare liniară a celor r reacții; λ_j — sînt elementele vectorului $\|\lambda_j\|$ al coeficienților nedeterminați, diferiți de zero, prin care se realizează combinarea liniară. În cazul reacțiilor din problema dată coeficienții stoechiometrici sînt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

Reacția j \ Compusul i	C	O_2	H_2	CO_2	H_2O	C_3H_6	C_3H_8
1	0	0	−1	0	0	−1	1
2	0	−5	0	3	4	0	−1
3	−1	−1	0	1	0	0	0
4	0	−1/2	−1	0	1	0	0
ν_i	−3	0	−3	0	0	1	0

Relația matricială devine:

$$\left\|\begin{matrix}-3\\0\\-3\\0\\0\\1\\0\end{matrix}\right\|^T = \left\|\lambda_1\ \lambda_2\ \lambda_3\ \lambda_4\right\| \cdot \left\|\begin{matrix}0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1\\0 & -5 & 0 & 3 & 4 & 0 & -1\\-1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0\\0 & -1/2 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0\end{matrix}\right\|$$

Din patru ecuații independente (deoarece matricea $\|\nu_{ji}\|$ are rang 4) rezultă: $\lambda_1 = -1$; $\lambda_2 = -1$; $\lambda_3 = 3$; $\lambda_4 = 4$. T indică transpunerea. În acest caz, ecuația (5) rezultă din însumarea:

$$(5) = -(1) - (2) + 3(3) + 4(4)$$

iar variația de e. de reacție este similar egală cu :

$$\Delta^r H_0^0 = -(-123{,}93) - (-2221{,}62) + 3(-303{,}51) +$$

$$+ 4(-285{,}84) = 21{,}66 \text{ kJ}.$$

Calcularea lui $\Delta^r H_{T,P}$ pe baza legii lui Hess se mai poate face folosind e. de atomizare. Atomizarea este procesul de descompunere a unei combinații aflată într-o stare oarecare în elemente aflate în stare monoatomică gazoasă. E. de atomizare se determină din date spectroscopice, pentru 0K și compuși în starea de gaz ideal. Folosind legea lui Hess, se poate scrie :

$$\Delta^r H_{T,P} = -\sum_i \nu_i \Delta^{at} H_i \qquad (69)$$

De exemplu, pentru reacția :

$$2\,Na(s) + 2\,S\,(rombic) + 3/2 O_2\,(g) = Na_2S_2O_3(s)$$

$$\Delta^r H_{T,P} = 2\Delta^{at} H(Na, s) + 2\,\Delta^{at} H(S, rombic) +$$

$$+ 3/2\,\Delta^{at} H(O_2, g) - 2\,\Delta^{at} H(Na_2S_2O_3, s)$$

b) În afara metodelor prezentate, e. de reacție se mai poate evalua cu ajutorul unor reguli termochimice bazate pe energia de legătură și diferite considerente de ordin structural. Calcularea aproximativă a efectului termic de reacție pe baza energiilor de legătură se face în ipoteza aditivității energiei diferitelor legături. Energia de legătură este energia necesară unui mol de substanță pentru a rupe o legătură de un tip dat și a separa atomii sau radicalii obținuți. În cazul unei molecule cu mai multe legături, de exemplu pentru o moleculă triatomică neciclică $x-y-z$, variația de e. de atomizare este egală cu :

$$\Delta^{at} H_{(xyz)} = \varepsilon_{x-y} + \varepsilon_{y-z} \qquad (70)$$

dacă se admite că ruperii fiecărei legături îi corespunde un efect entalpic unic (ε) care depinde numai de natura celor doi atomi legați. ε_{x-y}, ε_{y-z} reprezintă energia de legătură pentru legătura $x-y$, respectiv $y-z$. În general, pentru o moleculă cu mai multe legături, se poate scrie :

$$\Delta^{at} H = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \qquad (71)$$

Conform postulatului lui Fajans (1922) : „Există un set de valori de energie de legătură comune tuturor moleculelor, valori ε ce satisfac relația (71) pentru orice moleculă gazoasă. În acest caz variația de e. pentru o reacție în fază gazoasă este egală cu diferența între suma energiilor de legătură rupte (r), și suma energiilor de legătură formate (f) :

$$\Delta^r H_{T,P} = \sum_r (n_i \varepsilon_i)_r - \sum_f (n_i \varepsilon_i)_f \qquad (72)$$

în care n_i reprezintă numărul de legături de tip i. Metoda are avantajul că permite evaluarea efectelor termice de reacție pe baza unui număr relativ redus de valori experimentale. Este însă o metodă aproximativă, deoarece postulatul lui Fajans nu este riguros ; în cazul moleculelor mai complicate neglijează interacțiunile dintre legături. Pentru îmbunătățirea preciziei se folosesc seturi de valori ale energiei de 1 erg intercorelate, nefiind posibilă utilizarea concomitentă pentru calcul, a valorilor aparținînd unor seturi diferite. Astfel de seturi s-au determinat pentru molecule organice, la care numărul de legături posibile este relativ restrîns (de exemplu setul Offermatt îmbunătățit de Reid prezentat în tabelul 2). Pentru energiile de legătură din același set se fac precizări suplimentare asupra legăturii, de exemplu : precizări asupra naturii atomilor vecini cu cei ce formează legătura, diferențieri de energie de legătură în funcție de faptul dacă legătura este izolată sau în grup etc. Tot în cadrul teoriei energiilor de legătură, evaluarea efectelor entalpice de reacție se mai poate realiza folosind diferite relații de dependență între structura moleculei sau diverse proprietăți fizico-chimice și e. de formare. Se evaluează astfel e. standard de formare a alcanilor gazoși (Rossini și alții), a alcanilor lichizi (Green, Leidler, Tatevsky, Seyfer și alții) sau a altor hidrocarburi (sistemul Lehman—Ruschitzy), ș.a.m.d. Efectele termice ale reacțiilor au valori cuprinse între ± 1250 kJ. Față de e. de transformare sînt mai mari în general, cu un ordin de mărime.

II. Variația e. de reacție cu parametrii de stare T și P se obține folosind ecuațiile (14 a; b). Aplicînd funcției de stare $h(T, P, \xi)$ proprietatea :

$$\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial \xi} = \frac{\partial^2 h}{\partial \xi \partial P} \; ; \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial \xi} = \frac{\partial^2 h}{\partial \xi \partial T} \qquad (73)$$

se obțin ecuațiile lui Clausius :

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r H_{T,P})}{\partial T}\right]_{P,\xi} = \left(\frac{\partial c_{P,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,P} \qquad (74)$$

$$\left[\frac{(\Delta^r H_{T,P})}{\partial P}\right]_{T,\xi} = \left[\frac{(h_{T,\xi+v})}{\partial \xi}\right]_{T,P} \qquad (75)$$

Ecuația (74) mai este cunoscută și sub numele de ecuația lui Kirchhoff (1858), iar ecuația (75) a fost obținută pentru prima dată de De Donder. Dacă se notează :

$$\left(\frac{\partial c_{P,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r C_P \qquad (76)$$

se obține :

$$\frac{\partial(\Delta^r H_{T,P})}{\partial T} = \Delta^r C_P \qquad (77)$$

sau integrînd și simplificînd notațiile, rezultă ecuația ce se folosește frecvent în calculul variației e. de reacție cu temperatura :

$$(\Delta^r H)_{T_2} = (\Delta^r H)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta^r C_P(T)\, dT, \; P = \text{const} \qquad (78)$$

T_1 este, de obicei, temperatura de referință în termochimie, 208 K.

$\Delta^r C_P$ — este o mărime termodinamică de reacție : capacitatea calorică molară de reacție la presiune constantă.

Ea este egală ca și alte mărimi de reacție cu variația stoechiometrică a capacităților calorice parțial molare ale par-

ticipanților la reacție:

$$\Delta^r C_P = \sum_i \nu_i \bar{C}_{P,i} \tag{79}$$

Pentru faze monocomponente sau comportare ideală se pot folosi capacitățile calorice ale componenților puri:

$$\Delta^r C_P = \sum_i \nu_i C^0_{P,i} \tag{80}$$

Aplicarea practică a ecuațiilor (74) (75) pentru cazul cel mai general este desigur mai dificilă, dar ecuațiile se folosesc mai ușor în cazul particular al comportării ideale, operîndu-se în acest caz cu mărimi standard. Variația cu presiunea prezintă importanță practică numai la modificări mari de presiune. În cazul variației cu temperatura, se folosește frecvent ecuația (78) în care $\Delta^r C_P$ este exprimată prin ecuația (80). Dacă pe intervalul de temperatură, unul din participanți își schimbă starea de agregare, alotropă sau polimorfă, se procedează similar ca în cazul variației e. cu temperatura (ecuația 51), folosind ecuația lui Kirchhoff generalizată. De exemplu, pentru cazul în care un participant la reacție cu coeficient stoechiometric ν_i se topește apoi se vaporizează, concomitent cu reacția, pe intervalul $T_1 - T_2$, $\Delta^r H$ se exprimă prin ecuația:

$$(\Delta^r H)_{T_2} = (\Delta^r H)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_t} (\Delta^r C_P)_1 \, \mathrm{d}T + \nu_i \Delta^t H + \int_{T_t}^{T_v} (\Delta^r C_P)_2 \, \mathrm{d}T + \nu_i \Delta^v H + \int_{T_v}^{T_2} (\Delta^r C_P)_3 \, \mathrm{d}T, \tag{81}$$

în care $(\Delta^r C_P)_1$, respectiv 2,3 sînt capacitățile calorice izobare de reacție calculate cu participantul la reacție solid, respectiv lichid sau gaz, $\Delta^t H$, $\Delta^r H$ — e. de topire, respectiv vaporizare.

Tabelul 2

Sistemul de energii de legătură Offermatt—Reid (molecule organice, fază gazoasă, 1 atm, 298 K)

A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	H—C	3705	1	S—S	2093	3	acid carboxilic	15073
1	H—N	3684	1	C=C	4454	3	formiat	13105
1	H—O	4630	2	C=O aldehidă	6431	3	alți esteri	13691
1	H—S	3395	2	C=O cetonă	4187	5	H	2181
1	C—N	3081	1	C—C	5899	5	C	5685
1	C—O	3282	1	C—N	7758	5	N	4722
1	C—F	3885	4	ciclu benzenic	2147	5	O	2476
1	C—S	2374	4	nucleu naftalinic	5166			
			4	dietilcarbonat	1230	5	F	762
1	C—Cl	2901				5	S	2441
1	C—Br	2420				5	Cl	1214
1	C—I	2001				5	Br	1122
1	C—C	2901				5	I	1283
1	N—N	2512						
1	O—O	1385						

A — tipul energiei însumate; 1 — legătură; 2 — legătură cu distincții cazuale; 3 — grup de legături; 4 — supliment structural; 5 — formare atomi gazoși; B — formația corespunzînd tipului A; C — valoarea energiei corespunzînd lui A, $kJ \cdot mol^{-1} \times 10$.

Tabelul 3

Temperaturi și entalpii de transformare (polimorfă), de topire și de vaporizare

Substanța	Transformarea	Temperatura de transformare K, la $P = 1$ atm	$\Delta^{tr}H$ $kJ \cdot mol^{-1}$	Temperatura de topire K	$\Delta^t H$ $kJ \cdot mol^{-1}$	Temperatura de vaporizare K	$\Delta^v H$ $kJ \cdot mol^{-1}$
Mn	I afm → II pm	95	0	—	—	—	—
	II → III afm, ccf	500	<0	—	—	—	—
	III → IV afm, ttg	550	<0	—	—	—	—
	IV → α pm, ccf	580	0	—	—	—	—
	α → β	991	2,00	—	—	—	—
	β → γ	1373	2,30	—	—	—	—
	γ → δ	1409	1,80	—	—	—	—
	δ → L	1517	13,30	—	—	—	—
Mn(c)	—	—	—	1308	14,00	2425	230,88
$MnCO_3$(c)	—	—	—	973	30,73	1463	124,07
Mn S(pp)	—	—	—	1883	26,88	—	—

afm — antiferomagnetic; c — cristalin; L — lichid; pp — precipitat; pm — paramagnetic; ttg — tetragonal; ccf — rețea cubică centrată pe fețe.

E. de transformare este efectul termic izobar ce însoțește trecerea unui mol de substanță dintr-o stare de agregare în alta, dintr-o formă alotropă sau polimorfă în altă formă alotropă sau polimorfă. Considerînd o substanță A, transformarea se poate sintetiza prin relația:

$$A(1) \rightleftarrows A(2) \tag{82}$$

Efectul termic al transformării este pozitiv (substanța adsoarbe căldură) dacă transformarea are loc de la o fază stabilă la o temperatură mai coborîtă, la o fază stabilă la temperatură mai ridicată (de exemplu: vaporizare, topire etc.). Efectul termic este negativ, dacă transformarea are loc în sens invers (condensare, solidificare). Efectele termice ale celor două procese inverse sînt egale și de semn contrar. Cantitatea de căldură schimbată de substanță cu mediul este de obicei raportată la unitatea de masă; mol, kg etc. folosindu-se deci e. ca funcție intensivă. Scriind ecuația (11) pentru un mol de substanță, se obține:

$$\delta Q = dH, \quad P = \text{const} \tag{83}$$

sau pentru un proces finit:

$$Q_P = \Delta^{tr}H = H(2) - H(1) \tag{84}$$

$H(1)$ și $H(2)$ fiind e. stării 1, respectiv 2. Din relația (9) de definire a e. scrisă pentru 1 mol de substanță:

$$H = U + PV \tag{85}$$

pentru o variație finită, în condiții de presiune constantă rezultă:

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V, \quad P = \text{const.} \tag{86}$$

Ecuația (86) pune în evidență faptul că transformarea de fază este însoțită de o variație a energiei interne a sistemului (datorită rearanjării moleculelor, modificării distanțelor intermoleculare, a stării de mișcare și interacțiune a lor) și de o variație de volum. Pentru transformări între faze condensate (topire, transformări alotrope), variația de volum este neglijabilă ($V_2 \cong V_1$) și atunci

$$\Delta^{tr}H \cong \Delta^{tr}U$$

În cazul vaporizării sau sublimării, $V_2 \gg V_1$ și termenul $P\,\Delta\,V$ nu mai poate fi neglijat. De exemplu, pentru transformarea de fază la $P = 1$ atm:

$$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g) \quad \Delta^{v}H = 40{,}718 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La 373 K, volumul molar al apei este $V(l) = 18 \cdot 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, iar al apei în stare de gaz, $V(g) \pm = 30 \cdot 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lucrul de volum $P\,\Delta\,V$ este:

$$P\Delta V = 1 \cdot 10^{-3}(30 - 18 \cdot 10^{-3}) \cong 30 \cdot 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} = 3014 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conform relației (86):

$$40718 = \Delta^{v}U + 3014; \quad P = \text{const}$$

și

$$\Delta^{v}U = 37{,}704 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

În cazul transformării

$$H_2O(s) \rightleftarrows H_2O(l) \quad \Delta^{t}H = 6{,}012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V(s) = 19{,}6 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad V(l) = 18 \cdot 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P\,\Delta\,V = -1{,}6 \cdot 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} = -1{,}674 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Evident că: $\Delta^{t}H \cong \Delta^{t}U$, $P = \text{const}$.

În condiții de $P = \text{const}$, transformările de fază sînt izoterme. E. de transformare, $\Delta^{tr}H$, și temperatura de transformare, T_{tr}, sînt constante ale procesului. Aceste valori obținute de obicei la $P = 1$ atm sînt tabelate și se găsesc în tabele de date termochimice. (Un exemplu pentru mangan și pentru două săruri ale sale este dat în tabelul 3.) La schimbarea presiunii și a temperaturii, ele variază (v. ecuațiile (74)(75) și echilibrul $s \leftrightarrow l$, $s \leftrightarrow g$, $l \leftrightarrow g$). În general, se poate spune că modificarea temperaturii influențează în măsură mai mare $\Delta^{tr}H$, în schimb numai variații mari de presiune influențează practic e. proceselor. Căldurile de transformare într-o fază gazoasă sînt influențate într-o măsură mai mare de T și P. Temperaturile de transformare variază de asemenea cu presiunea, mai puțin cele de transformare a fazelor condensate, mai mult temperaturile de transformare într-o fază gazoasă. De obicei se determină experimental sau se evaluează $\Delta^{tr}H$ la $P = \text{const}$ și în cazurile posibile, $\Delta^{tr}H = f(T)$, eventual $\Delta^{tr}H = f(P)$. Efectele termice ce însoțesc transformările de fază, în funcție de tipul de transformare, se determină experimental prin metode calorimetrice, se calculează din diagramele de stare (P — compoziția fazelor, T — compoziția fazelor) sau se evaluează folosind relații de corelare cu alte mărimi termodinamice sau cu diferite proprietăți fizico-chimice ale substanțelor. Astfel, $\Delta^{t}H$ se determină din diagramele de stare (T-compoziție) și din corelări cu entropia de topire sau corelări cu densitatea substanțelor, cu tensiunea superficială (Walden). Cele mai multe corelări se referă la entropia de topire, care variază mai puțin cu natura substanței. $\Delta^{v}H$ se determină ca funcție de temperatură $\Delta^{v}H(T)$ sau ca valoare particulară a funcției la $P = 1$ atm. Se folosesc corelări cu T^{v}, cu parametrii critici, cu volumele molare la temperatura de fierbere, cu densitățile, cu tensiunea superficială etc. E. pentru transformările polimorfe sau alotrope se obțin din corelarea cu entropia de transformare sau din alte corelări, cu numărul de grade de libertate, de orientare etc. În general, ordinea valorilor efectelor termice de transformare este:

$$\Delta^{tr}H < \Delta^{t}H < \Delta^{v}H < \Delta^{su}H$$

în care prin $\Delta^{tr}H$ s-au notat e. de transformare, polimorfe sau alotrope. Acestea în general nu depășesc 0,250 kJ · $\cdot \text{mol}^{-1}$; transformările de stare de agregare sînt mai mari cu un ordin de mărime.

Bibl.: Fajans, K., *Ber. st. Chem. Ges.*, **55**, 2826, 1922; Dodge, B., *Chemical engineering thermodynamics*, McGraw—Hill Company Inc., New York—London, 1944; Rossini, F., ș.a., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953; Prigogine, I., Defay, R., *Chemical thermodynamics*, Longmans Green and Co., London—New York, Toronto, 1954; Reed., R., Sherwood, T., *The properties of Gases and Liquids*, McGraw—Hill, New York, 1958; Walden, P., *Z. anorg. Eng.*, **65** (6), 147, 1959; Tatevskiy, V. M., *Metody raschyota fiziko-khimicheskikh svoistv uglevodorodov*, Toptekhizdat, Moskva, 1960; Lovering, F., Leidler, J., *Canad. J. Chem.*, **38**, 367, 1960; Glasstone, S., *Teoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1961; Kirkwood, J. G., Oppenheim, I., *Chemical thermodynamics*, McGraw Hill, New York, 1961; Green, J., *Quart. Revs*, **15**, 125, 1961; Guggenheim, E. A., *Modern Thermodynamics by the Methods of J. W. Gibbs*, London, 1963; Lehmann, H., Ruschitzy, E., *Chem. Techn.*, **16**, 18, 1964; Soyfer, A., Solenskiy E.A., *Zhur. fiz. Khim.*, **38**, 2230, 1964; Everdell, M. H., *Introduction to chemical thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cubano del Libero, 1965; Balzhiser, R. E., Samuels, M. R., Eliassen, J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Karapetyants, M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Sternberg, S., Landauer, Ortansa, Mateescu, C., Geană, D., Vișan, T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Murgulescu, I., Vilcu, Rodica, *Introducere în chimia fizică*, vol. 3, *Termodinamică Chimică*, Ed. Academiei, București, 1982.

ENTALPIE LIBERĂ, mărime definită termodinamic prin ecuaţia : $g = h - ts$, numită şi potenţial termodinamic izoterm—izobar sau potenţial Gibbs. Introdusă în mod asemănător cu energia liberă, e. l. este criteriu de echilibru şi de evoluţie a proceselor spontane pentru sistemele închise (sisteme ce schimbă numai energie cu mediul, nu şi masă), în condiţii de temperatură şi presiune constantă. Similare ca funcţii criteriu mai sînt : energia liberă pentru temperatură şi volum constant, energia internă pentru entropie şi volum constant şi entalpia pentru condiţii de entropie şi presiune constantă (v. *Energie liberă*, *Energie internă*, *Entalpie*). Gibbs a introdus funcţia e. l., pe baza ecuaţiei de definiţie :

$$g = h - Ts \tag{1}$$

în care g, h şi s sînt respectiv e. l., entalpia şi entropia sistemului, T—temperatura absolută. Diferenţiind ecuaţia (1) se obţine :

$$dg = dh - sdT - Tds \tag{2}$$

Pe baza principiilor I şi II ale termodinamicii pentru sisteme închise în care au loc procese ireversibile (reacţii chimice sau transformări de fază, în cazul de faţă o reacţie chimică) se poate scrie

$$dh = Tds + vdP - \delta q', \tag{3}$$

în care $\delta q'$ este căldura necompensată, v — volumul, P — presiunea. După De Donder, Prigogine şi Defay :

$$dq' = Ad\xi \geqslant 0 \tag{4}$$

A este afinitatea chimică, ξ — avansarea reacţiei ce are loc în sistem. Dacă în sistem se atinge o stare de echilibru, în care toate transformările ce au loc sînt reversibile :

$$\delta q' = 0 \tag{4 a}$$

În cazul în care în sistem au loc procese ireversibile :

$$\delta q' > 0 \tag{4 b}$$

Combinînd ecuaţiile (2) şi (3) se obţine :

$$dg = -sdT + vdP - \delta q' \tag{5}$$

În condiţii de T şi P constante :

$$\delta q' = -dg_{T,P} = 0 \text{ pentru procese reversibile} \tag{6a}$$

$$\delta q' = -dg_{T,P} > 0 \text{ pentru procese ireversibile} \tag{6b}$$

Conform ecuaţiilor (6*a*,*b*), funcţia introdusă de Gibbs poate constitui un criteriu de echilibru şi de evoluţie a proceselor spontane în condiţii de T şi P constante. Din această cauză s-a numit potenţial termodinamic izoterm-izobar. Relaţiile (6*a*, *b*) reunite dau expresia (7) :

$$dg_{T,P} \leqslant 0 \tag{7}$$

Se poate spune că într-un sistem închis, la T şi P constante, pot avea loc spontan numai acele procese însoţite de o scădere a e.l. a sistemului ; la echilibru e. l. a sistemului este minimă şi se menţine la o valoare constantă. În mod asemănător cu cele discutate la energie liberă (v. ecuaţiile (10—15)), potrivit teoriei lui Schottky, Ulich şi Wagner, pentru procese izoterme, variaţia de e.l. este o măsură a lucrului efectuat de sistem :

$$dg_T \leqslant -\delta l \tag{8}$$

Dacă sistemul efectuează, în afară de lucrul de volum ($\delta l = Pdv$) şi un lucru util (δl_u) care poate fi orice lucru în afară de lucru de volum, de exemplu lucru electric, lucru al forţelor superficiale etc., variaţia de energie liberă este :

$$dg_T \leqslant -(\delta l + \delta l_u), \tag{9a}$$

şi

$$dg_{T,P} \leqslant -\delta l_u, \tag{9b}$$

E. l. este o măsură a lucrului util efectuat de sistem într-un proces izoterm-izobar.

I. Expresia diferenţială a funcţiei g pentru un sistem închis cu o reacţie chimică este :

$$dg = -sdT + vdP - Ad\xi \tag{10}$$

Din relaţia (1) în care g este definită în raport cu funcţiile de stare h şi s şi din relaţia (10) rezultă că entalpia este o funcţie de stare dependentă de variabilele temperatură, presiune şi avansare a reacţiei :

$$g = f(T, P, \xi) \tag{11}$$

E. l. este o funcţie de stare extensivă, ce depinde de cantitatea de substanţă. Se va nota cu g, funcţia extensivă exprimată prin unităţi de energie, *j*, eventual cal. Raportată la cantitatea de substanţă ea devine o funcţie intensivă, exprimată în $J \cdot mol^{-1}$, $J \cdot kg^{-1}$. De obicei se preferă funcţia molară, raportată la mol, notată cu G. Între cele două mărimi există relaţia $G = g/n$, în care n este cantitatea de substanţă. Diferenţiala totală a funcţiei este :

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \tag{12}$$

Comparînd între ele ecuaţiile (10), (12) se obţin expresiile derivatelor parţiale ale e. l. cu parametrii de stare :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -s \tag{13a}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,\xi} = v \tag{13b}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -A \tag{13c}$$

Derivata parţială a e. l. cu avansarea în condiţii de T şi P constante este o mărime termodinamică de reacţie şi reprezintă e. l. *de reacţie*, $\Delta^r G_{T,P}$:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r G_{T,P} \tag{14}$$

Deci în condiţii de T şi P constante afinitatea chimică este egală cu variaţia de entalpie de reacţie:

$$A = -\Delta^r G_{T,P} \tag{15}$$

E.l. fiind o funcţie de stare, se poate scrie:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T} \text{ etc.} \tag{16}$$

Aplicînd această proprietate funcţiei g, exprimată prin ecuaţia (10) se obţin ecuaţiile;

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T,\xi} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} \tag{17a}$$

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} \tag{17b}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} \tag{17c}$$

Ecuaţiile (10) şi (17) reprezintă relaţii de legătură ale entalpiei funcţie de T, P şi ξ cu alţi parametri s, v, A, utile în diferite calcule termodinamice. Prin înlocuirea ecuaţiei (13a) în ecuaţia (1) se obţine:

$$g = h + T\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,\xi} \tag{18}$$

Împărţind cu T^2 şi aranjînd termenii rezultă:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,\xi} - \frac{g}{T^2} = -\frac{h}{T^2} \tag{19}$$

sau:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{g}{T}\right)}{\partial T}\right]_{P,\xi} = -\frac{h}{T^2} \tag{20}$$

Ecuaţiile (18) şi (20) se numesc ecuaţii Gibbs-Helmholtz, care exprimă, în afara ecuaţiei (13a), variaţia e. l. cu temperatura. Ecuaţii similare se obţin şi pentru funcţia energie liberă şi pentru afinitatea chimică, fiind folosită în calculele mărimilor de reacţie. Pe baza ecuaţiilor obţinute se poate calcula variaţia de e. l. cu parametrii de stare T, P, ξ în procese finite. Astfel prin integrare se obţin expresiile:

$$\Delta g = -\int_{T_1}^{T_2} s(T)\mathrm{d}T, \quad P = \text{const}, \quad \xi = \text{const} \tag{21 a}$$

$$\Delta\left(\frac{g}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{h(T)}{T^2}\mathrm{d}T, \quad P = \text{const}, \quad \xi = \text{const} \tag{21 b}$$

$$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2} v\,\mathrm{d}P \qquad T = \text{const}, \ \xi = \text{const} \tag{22}$$

$$\Delta g = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta^r G_{T,P}(\xi)\mathrm{d}\xi \quad T = \text{const}, \quad P = \text{const} \tag{23}$$

Variaţia totală a e. l. a unui sistem în cazul variaţiei simultane a parametrilor T, P, ξ se obţine prin integrarea ecuaţiei (10), ceea ce este echivalent cu însumarea relaţiilor obţinute în cazurile particulare (21, 22, 23). De remarcat că în ecuaţiile (21, a, b), entropia, respectiv entalpia sînt funcţii de temperatură, care se obţin prin ecuaţii bine cunoscute (v. *Entalpie*, *Entropie*).

II. Pentru sisteme închise în care au loc mai multe reacţii chimice expresia căldurii necompensate este:

$$\delta q' = \sum_j A_j \mathrm{d}\xi_j \geq 0 \tag{24}$$

în care A_j este prin definiţie afinitatea chimică a reacţiei j; ξ_j — avansarea corespunzătoare a reacţiei j. Atunci expresia diferenţialei e. l. (8) ia forma:

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P - \sum_j A_j \mathrm{d}\xi_j \tag{25}$$

şi la relaţiile (17) mai trebuie adăugată ecuaţia:

$$\left(\frac{\partial A_j}{\partial \xi_{j'}}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A_{j'}}{\partial \xi_j}\right)_{T,P} \quad j, j' = 1, 2, \ldots r \tag{26}$$

III. În cazul particular al sistemelor închise, în care au loc numai procese reversibile, e. l. este o funcţie de stare dependentă numai de parametrii T şi P:

$$g = f(T, P) \tag{27}$$

Deci

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P \tag{28 a}$$

sau utilizînd funcţiile molare:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \tag{28 b}$$

şi

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \tag{29}$$

Similar cu cazul general, se stabilesc ecuaţiile:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \tag{30 a}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{30 b}$$

și

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (31)$$

Ecuația (31) este o ecuație Maxwell, similară cu cele obținute la funcțiile energiei libere, energiei interne și entalpiei. Ca și în cazul general, se folosesc ecuațiile Gibbs-Helmholtz:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (32)$$

și

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \qquad (33)$$

Pentru procese finite variația e.l. este:

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} S(T)\,\mathrm{d}T,\quad P = \text{const} \qquad (34a)$$

și

$$\Delta\left(\frac{G}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{H(T)}{T^2}\,\mathrm{d}T,\quad P = \text{const} \qquad (34\,b)$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V\mathrm{d}P,\quad T = \text{const} \qquad (35)$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze variația e. l. la încălzire izobară, a 1 mol de benzen lichid de la 280 K la 330 K. Se cunosc $(S^\circ)_{298,1\ \text{atm}} = 269{,}39\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ și $(C_P^0)_{1\ \text{atm}} = 59{,}54 + 0{,}2549T$, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

$$S(T) = S + \int_{298}^{T} \frac{C_P^0}{T}\,\mathrm{d}T,\quad P = \text{const}$$

$$\Delta G = -\int_{280}^{330} S(T)\,\mathrm{d}T = -\int_{280}^{330}\left[269{,}39 + \int_{298}^{T}\frac{59{,}54 + 0{,}2549\ T}{T}\,\mathrm{d}T\right]\mathrm{d}T = -28{,}203\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

IV. Sistemele deschise care schimbă atît energie cît și masă cu mediul extern se abordează termodinamic prin funcția potențial chimic.

E.l. de reacție este o mărime termodinamică de reacție, definită ca variația e. l. a unui sistem produsă de variația cu un mol a avansării reacției (care să nu afecteze compoziția fazelor) la temperatură și presiune constantă (v. relațiile) (13 *c*, 14)):

$$\Delta^r G_{T,P} = \left(\frac{\partial J}{\partial \xi}\right)_{T,P} \qquad (36)$$

În mod analog cu alte funcții termodinamice de reacție, e.l. este egală cu suma algebrică a e. l. parțial molare ale substanțelor participante la reacție multiplicate cu coeficienții stoechiometrici. Astfel pentru reacția:

$$\sum \nu_i A_i = 0 \qquad \nu_i < 0 \text{ pentru reactanți} \qquad \nu_i > 0 \text{ pentru produși} \qquad (37)$$

variația de e. l. de reacție este:

$$\Delta^r G_{T,P} = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P}\frac{\partial n_i}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{G}_i \qquad (38)$$

în care

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{J\neq i}} = \bar{G}_i \equiv \mu_i \qquad (39)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial \xi} = \nu_i \qquad (40)$$

$\bar{G}_i$ reprezintă e. l. parțial molară a participantului *i* la reacție, egală cu μ_i — potențialul chimic, ξ — avansarea reacției, n_i — numărul de moli, A_i, participantul *i* la reacție, ν_i — coeficientul stoechiometric. Dacă în sistem au loc mai multe reacții simultane:

$$(\Delta^r G_{T,P})_j = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_j}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_{ji}\bar{G}_i \qquad (41)$$

în care $(\Delta^r G_{T,P})_j$ este variația de e.l. pentru reacția *j*; ν_{ji} — coeficientul stoechiometric al participantului *i* în reacția *j*; μ_i, identic prin definiție cu $\bar{G}_i$ pentru un component *i* în amestecul de reacție, este egal cu:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT\ln a_i = \mu_i^0(T, P) + RT\ln \gamma_i X_i, \qquad (42)$$

în care μ_i^0 este potențialul chimic standard care are semnificații diferite în funcție de convenția de definire a stării standard; a_i — activitatea termodinamică; X_i — fracția molară; γ_i — coeficientul de activitate. Deci:

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_i \nu_i\mu_i = \sum_i \nu_i\mu_i^0 + RT\sum_i \nu_i \ln \gamma_i X_i \qquad (43\,a)$$

sau

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_i \nu_i\mu_i^0 + RT\sum_i \nu_i \ln X_i + RT\sum_i \nu_i \ln \gamma_i \qquad (43\,b)$$

Expresia e. l. de reacție cuprinde astfel trei termeni:
— un termen care depinde numai de natura participanților la reacție, nu și de compoziție;

— un termen dependent numai de fracţiile molare ale participanţilor la reacţie în diverse faze, dar independent de natura componenţilor ;

— un termen care depinde de natura participanţilor şi de compoziţie, care prin γ_i exprimă abaterea de la idealitate a sistemului. Termenul :

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = \sum_i \nu_i G_i^0 = \Delta^r G_{T,P}^0 \qquad (44)$$

se numeşte e.l. de reacţie standard şi este egal cu suma algebrică a potenţialelor chimice (sau a e. l. molare) ale participanţilor la reacţie în stare pură, multiplicate cu coeficienţii stoechiometrici.

Obs. Referitor la starea standard vezi discuţia de la entalpia de reacţie, echilibru chimic.

Problema determinării e. l. de reacţie se reduce astfel la determinarea mărimii standard de reacţie şi a variaţiei sale în diverse condiţii şi determinarea abaterii de la idealitate, pentru care se apelează la metodele teoriei soluţiilor. Mărimea standard a reacţiei se poate calcula din date tabelate de e. l. de formare, $\Delta^f G^0$, din date tabelate ale „funcţiei de e. l." $\left(\frac{G_T^0 - \mu_0^0}{T}\right)$ şi ale „funcţiei de entalpie" $\left(\frac{H_T^0 - \mu_0^0}{T}\right)$, ce se determină calorimetric. În acelaşi timp, pentru o temperatură T, e. l. de reacţie este legată de entalpia şi entropia de reacţie prin relaţia :

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - T\Delta^r S_{T,P} \qquad (45)$$

relaţie demonstrată la entropie (vezi relaţiile (47*c*), (52)). Folosind ecuaţia (45) se calculează entalpia de reacţie ca mărime generală şi ca mărime standard. Experimental, $\Delta^r G_{T,P}$ se determină din date de echilibru chimic şi din măsurători de t.e.m. a elementelor galvanice. Variaţia cu temperatura şi presiunea a e. l. de reacţie rezultă din ecuaţiile (17*b*, *c*) în care $A = -\Delta^r G_{T,P}$;

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial T}\right]_{P,\xi} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,P} \qquad (46)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial P}\right]_{T,\xi} = \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{T,P} \qquad (47)$$

Deoarece:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r S_{T,P} \quad (48) \text{ şi } \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r V_{T,P} \quad (49)$$

se obţine:

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial T}\right]_{P,\xi} = -\Delta^r S_{T,P} \qquad (50)$$

şi

$$\left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial P}\right]_{T,\xi} = \Delta^r V_{T,P} \qquad (51)$$

$\Delta^r S_{T,P}$ şi $\Delta^r V_{T,P}$ sînt entropia de reacţie, respectiv variaţia de volum de reacţie la T şi P constante. Prin integrarea ecuaţiei (50) se obţine ecuaţia de calcul a entalpiei de reacţie la o temperatură T_2, dacă se cunoaşte e. l. la o temperatură T_1 (de obicei 298 K). Se poate scrie simplificînd notaţiile :

$$(\Delta^r G)_{T_2} = (\Delta^r G)_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta^r S(T)\, dT, \quad P = \text{const} \qquad (52)$$

$\Delta^r S$ este funcţie de temperatură şi se calculează după relaţia cunoscută de la entropia de reacţie, făcînd integrarea între o temperatură de referinţă şi T (vezi exemplul 2). Combinînd ecuaţiile (45) şi (50) se obţin ecuaţiile Gibbs-Helmholtz pentru mărimi termodinamice de reacţie :

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} + \left[\frac{\partial(\Delta^r G_{T,P})}{\partial T}\right]_P \qquad (53)$$

şi

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta^r G_{T,P}}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta^r H_{T,P}}{T^2} \qquad (54)$$

Prin integrare rezultă o nouă ecuaţie, alături de ecuaţia (52), ce permite calcularea variaţiei e. l. de reacţie cu temperatura :

$$\frac{\Delta^r G}{T_2} = \frac{\Delta^r G}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta^r H(T)}{T^2}\, dT ; \quad P = \text{const} \qquad (55)$$

Variaţia cu presiunea a e. l. de reacţie, pentru un proces finit, rezultă din ecuaţia (51) integrată izoterm :

$$(\Delta^r G)_{P_2} = (\Delta^r G)_{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} \Delta^r V(P)\, dP, \quad T = \text{const} \qquad (56)$$

în care $\Delta^r V = \sum_i \nu_i \bar{V}_i$ (57)

sau pentru comportare ideală :

$$\Delta^r V = \sum_i \nu_i V_i^0 \qquad (58)$$

$\bar{V}_i$ este volumul parţial molar al componentului ; V_i^0 — volumul molar al componentului i în stare pură. La reacţii în fază condensată $\Delta^r V$ este neglijabil, dar la $p > 10$ atm, devine important. Pentru determinarea lui $\Delta^r G_{T,P}$ din măsurători de t.e.m. a elementelor galvanice (aparate ce transformă energia chimică în energie electrică), se foloseşte relaţia de legătură între cele două forme de energie, consecinţă a ecuaţiei (9*b*) :

$$\Delta^r G_{T,P} = -nFE \qquad (59)$$

în care n este numărul de echivalenţi de substanţă transformată ; F — constanta lui Faraday egală cu 96487 C·val^{-1} ; E — tensiunea electromotoare a elementului galvanic în condiţii de reversibilitate (V). Dacă se măsoară experimental t.e.m. la mai multe temperaturi se obţine coeficientul termic al t.e.m., $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$, care de obicei variază liniar cu

temperatura. Aceasta se foloseşte pentru determinarea entalpiei şi entropiei de reacţie. Folosind ecuaţiile (50) şi (59) se obţine o ecuaţie de calcul a entalpiei de reacţie funcţie de coeficientul termic al elementului galvanic:

$$\Delta^r S_{T,p} = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad (60)$$

Pentru entalpia de reacţie rezultă conform ecuaţiei (45):

$$\Delta^r H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad (61)$$

Măsurătorile de t.e.m. constituie o metodă precisă de determinare a mărimilor de reacţie $\Delta^r G^0$; $\Delta^r S^0$; $\Delta^r H^0$ şi invers: $\Delta^r G^0$ calculat din date termochimice permite evaluarea t.e.m. a elementelor galvanice.

Exemple de calcul. 1) Un element galvanic în care se desfăşoară reacţia:

$$Ag(s) + 1/2Hg_2Cl_2(s) = AgCl(s) + Hg(l)$$

are t.e.m. $E^0_{298,1\ atm} = 0{,}0455$ V şi coeficientul de temperatură al pilei de $3{,}38 \cdot 10^{-4}$ V·K^{-1}. Să se calculeze $\Delta^r G^0_T$, $\Delta^r S^0_T$, $\Delta^r H^0_T$ la 298 K şi să se compare cu rezultatele obţinute din datele termochimice prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Substanţa / Funcţia	$\Delta^f H^0_{298,1\ atm}$ kJ·mol^{-1}	$S^0_{298,1\ atm}$ J·mol^{-1}
Ag(s)	0	42,69
AgCl (s)	−126,8	96,07
Hg (l)	0	76,1
$Hg_2Cl_2(s)$	−264,45	193,81

a) din măsurători de t.e.m.:

$$(\Delta^r G^0)_{298,1\ atm} = 1 \cdot 96487 \cdot 0{,}0455 = -4{,}390\ kJ$$

$$(\Delta^r S^0)_{298,1\ atm} = 1 \cdot 96487 \cdot 3{,}38 \cdot 10^{-4} = 32{,}61\ J \cdot K^{-1}$$

$$(\Delta^r H^0)_{298,1\ atm} = \Delta^r G^0 + T\Delta^r S^0 = 5{,}327\ kJ$$

b) din date termochimice:

$$\Delta^r H^0)_{298,1\ atm} = \sum_i \nu_i \Delta^f H^0 = -126{,}8 - 1/2(-264{,}45) = 5{,}425\ kJ$$

$$(\Delta^r S^0)_{298,1\ atm} = \sum_i \nu_i S^0 = 96{,}07 + 76{,}1 - 42{,}69 - 1/2 \cdot 193{,}81 = 32{,}57\ J \cdot K^{-1}$$

$$(\Delta^r G^0)_{298,1\ atm} = \Delta^r H^0 - T\Delta^r S^0 = -4{,}280\ kJ$$

Se observă o bună concordanţă a datelor obţinute prin cele două metode.

2) Pentru o reacţie dată se cunosc $(\Delta^r H^0)_{298,1\ atm} = -134{,}5$ kJ $(\Delta^r S^0)_{298,1\ atm} = -51{,}54\ J \cdot K^{-1}$ şi $(\Delta^r C_p)_{1\ atm} = 16{,}7 \cdot 10^{-3}T^3 + 4{,}187 \cdot 10^5 T^2\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Să se calculeze e. l. de reacţie la 1000 K. Se pot folosi trei metode:

a) se foloseşte ecuaţia (45):

$$(\Delta^r H^0)_{1000} = (\Delta^r H^0)_{298} + \int_{298}^{100} \Delta^r C_p dT = -122{,}03\ kJ$$

$$(\Delta^r S^0)_{1000} = (\Delta^r S^0)_{298} + \int_{298}^{1000} \frac{1}{T} \Delta^r C_p dT = 31{,}91\ J \cdot K^{-1}$$

$$(\Delta^r G^0)_{1000} = -122030 - 1000(-31{,}91) = -90{,}12\ kJ$$

b) se foloseşte ecuaţia (52):

$$\Delta^r S^0(T) = (\Delta^r S^0)_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta^r C_p}{T} dT = -33{,}512 + 16{,}7 \cdot 10^{-3}T + 6{,}2 \cdot 10^{-6}T^2 - 20{,}93 \cdot 10^{-4}T^{-2}$$

$$(\Delta^r G^0)_{298} = (\Delta^r H^0)_{298} - 298(\Delta^r S^0)_{298} = -134\,600 - 298 \cdot (-51{,}54) = -119{,}24\ kJ$$

$$(\Delta^r G^0)_{1000} = (\Delta^r G)_{298} - \int_{298}^{100} \Delta^r S^0(T)\, dT = -90{,}14\ kJ$$

c) cu ecuaţia Gibbs-Helmholtz (55):

$$(\Delta^r G^0)_{298} = -119{,}24\ kJ$$

$$\Delta^r H^0(T) = (\Delta^r H^0)_{298} + \int_{298}^{T} \Delta^r C_p dT = -134{,}06 + 8{,}37 \cdot 10^{-6}T^3 + 4{,}19 \cdot 10T^{-3} - 418T^{-1}$$

$$(\Delta^r G)_{1000} = 1000\left[-\frac{119\,240}{298} - \int_{298}^{1000} \frac{\Delta^r H^0(T)}{T^2} dT\right] = -90{,}12\ kJ$$

Bibl.: Dodge, B., *Chemical engineering thermodynamics*, McGraw-Hill Company Inc., New York-London, 1944; Prigogine, I., Defay, R., *Chemical thermodynamics*, Longmans Green and Co., London — New York, Toronto, 1954; Glasstone, S., *Teoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1961; Kirkwood, J. G., Oppenheim I., *Chemical thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961; Everdell, M. H., *Introduction to chemical thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cuban del Libero, 1965; Castellan, G. V., *Physical Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, California, 1971; Balzhiser, R. E., Samuels, M. R., Eliassen, J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Karapetyants, M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Sternberg, S., Landauer, Ortansa, Mateescu, C., Geană, D., Vişan, T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981; Murgulescu, I., Vlicu Rodica, *Introducere în Chimia fizică*, vol. 3, *Termodinamică Chimică*, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1982.

ENTROPIE, mărime definită prin ecuația $ds \geqslant \delta q_{rev}/T$, în care δq_{rev} este cantitatea de căldură schimbată reversibil de sistem la temperatura absolută T, pe baza principiului II al termodinamicii. Dacă se consideră un sistem închis care suferă o transformare ciclică reversibilă, în cursul căreia schimbă reversibil căldură cu mai multe surse și revine în final la starea inițială, conform principiului II al termodinamicii, se poate scrie:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \dots \frac{q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{T_i} = 0 \qquad (1)$$

în care $q_1, q_2, \dots q_i$ reprezintă căldura schimbată în diferite etape elementare $1, 2, \dots i$ din care este formată transformarea globală; $T_1, T_2, \dots T_i$ — temperatura absolută a surselor $1, 2, \dots i$. Pentru etape foarte mici, infinitezimale, relația (1) se transformă în integrala:

$$\oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \qquad (2)$$

Din relația (2) rezultă că expresia $\frac{\delta q_{rev}}{T}$ este o diferențială totală a unei mărimi de stare. Această mărime de stare este e., introdusă de Clausius și definită prin ecuația:

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}, \qquad (3)$$

în care s este e. sistemului. De remarcat că e. nu este definită decît pentru transformări reversibile, care sînt înșiruiri continue de stări de echilibru. E. fiind funcție de stare, variația ei nu depinde de drumul urmat, ci numai de starea inițială și finală:

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} = s_2 - s_1, \qquad (4)$$

E. este o funcție de stare extensivă, care depinde de cantitatea de substanță din sistem, fiind exprimată în unități de energie, temperatură$^{-1}$, de exemplu $J \cdot K^{-1}$, $cal \cdot K^{-1}$ etc. Raportată la cantitatea de substanță, ea este exprimată în unități de energie, temperatură$^{-1}$, masă$^{-1}$, de exemplu $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ etc. În cele ce urmează se va nota cu s, funcția extensivă, și cu S, funcția intensivă. Între ele există relația $s = nS$, n fiind cantitatea de substanță exprimată în moli, kg etc.). Folosind expresia principiului I al termodinamicii pentru două procese: unul reversibil și altul nereversibil, efectuate de un sistem plecînd de la aceeași stare inițială și ajungînd la aceeași stare finală, se poate scrie:

$$du = \delta q_{rev} + \delta l_{rev} \qquad (5)$$

și

$$du = \delta q_{trev} + \delta l_{trev},$$

în care u este energia internă a sistemului; q — căldura schimbată; l — lucrul mecanic. Deoarece variația de energie internă este aceeași, iar $\delta l_{rev} < \delta l_{trev}$ (Schottky, Ulich și Wagner) rezultă că $\delta q_{rev} > \delta q_{trev}$ și de asemenea:

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} > \frac{\delta q_{trev}}{T} \qquad (6)$$

sau:

$$ds > \frac{\delta q_{trev}}{T} \qquad (7)$$

Reunind ecuațiile (3) și (7) se obține expresia matematică cea mai generală a principiului II al termodinamicii, în care semnul egal este pentru procese reversibile și inegalitatea pentru procese ireversibile:

$$ds \geqslant \frac{\delta q}{T}. \qquad (8)$$

Pentru a folosi ecuația (8) ca egalitate, Clausius o completează și introduce o nouă mărime $\delta q'$, totdeauna pozitivă, care reprezintă diferența între δq_{rev} și δq_{trev}. Ea este definită prin relația:

$$ds - \frac{\delta q}{T} \equiv \frac{\delta q'}{T} > 0 \qquad (9)$$

În acest caz ecuația (8) se poate rescrie sub forma:

$$ds = \frac{\delta q}{T} + \frac{\delta q'}{T} \qquad (10)$$

în care $\delta q' = 0$ pentru procese reversibile; $\delta q' > 0$ pentru procese ireversibile; $\delta q'$ este numită de către Clausius căldura necompensată, care este întotdeauna pozitivă sau zero; $\delta q'$ este căldura care apare în sistem în urma unor procese ireversibile interne, spre deosebire de δq, care este căldura schimbată de sistem cu mediul exterior. Această distincție între căldura care este schimbată cu mediul și cea care este produsă în interiorul sistemului dă o semnificație fizică ecuației (10): variația de e. a sistemului se datorește schimbului de e. cu mediul exterior sau creării de e. în interiorul sistemului. În acest caz ecuația (10) poate fi scrisă sub forma:

$$ds = ds_{tr} + ds_{pr} \qquad (11)$$

în care ds_{tr} reprezintă e. transferată, iar ds_{pr} — e. produsă. Pentru sisteme închise, care schimbă numai energie cu mediul, nu și masă, rezultă:

$$ds_{tr} = \frac{\delta q}{T} \quad ds_{pr} = \frac{\delta q'}{T}. \qquad (12)$$

Se poate spune acum că e. creată în sistem este egală cu căldura necompensată împărțită la temperatură. Deoarece $\delta q' > 0$, $ds_{pr} > 0$; e. creată este întotdeauna pozitivă (în procesele ireversibile se creează e., nu se distruge). E. transferată poate fi pozitivă, negativă sau egală cu zero, depinzînd de interacția sistemului cu mediul. Pentru sisteme izolate care nu schimbă masă sau energie cu mediul, variația de e. a sistemului este:

$$ds = ds_{pr} = 0 \text{ pentru procese reversibile} \qquad (13a)$$

$$ds = ds_{pr} > 0 \text{ pentru procese ireversibile.} \qquad (13b)$$

În orice sistem izolat, e. sistemului păstrează o valoare constantă, dacă în sistem au loc numai procese reversibile, şi creşte dacă au loc şi procese ireversibile. Orice sistem izolat tinde către starea de e. maximă. Bazîndu-se pe relaţia (13*b*), conform căreia, în sisteme izolate e. creşte în timp, Clausius a extins concluziile sale la întregul univers şi a emis teoria morţii termice a Universului. Considerînd că, în urma proceselor ireversibile ce au loc în Univers, e. Universului va creşte continuu, se va atinge starea de echilibru termic, în care toate corpurile vor avea aceeaşi temperatură. Nemaifiind diferenţe de temperatură, deci de transfer de energie care să facă posibilă desfăşurarea proceselor în natură, echilibrul este echivalent cu moartea termică a Universului. Concluzia eronată a lui Clausius se datoreşte extinderii principiului II al termodinamicii, verificat în sisteme izolate şi finite, la întregul Univers care nu este nici izolat, nici finit. În cazul mai general al sistemelor deschise care schimbă şi masă şi energie cu exteriorul şi în care au loc procese continue, e. sistemului poate fi scrisă sub forma :

$$\mathrm{d}s = \mathrm{d}s_{tr} + \mathrm{d}s_{pr} + \mathrm{d}s_{in} + \mathrm{d}s_{e} \qquad (14)$$

Se observă că, în afara termenilor de e. transferată şi e. produsă, intervin termenii de e. introdusă (d_{in}) respectiv evacuată din sistem odată cu substanţa (d_e) în procesele reversibile continue ce au loc în sistem. E. transferată (*tr*) nu implică transfer simultan de masă, ci se referă în general la transferul de căldură reversibil (interacţiune termică). În formă diferenţială, variaţia de e. a sistemului este :

$$\mathrm{d}s_{sist} = \mathrm{d}(mS)_{sist} = \mathrm{d}s_{tr} + \mathrm{d}s_{pr} + (S\delta m)_i - (S\delta m)_e \qquad (15)$$

sau

$$\mathrm{d}(mS)_{sist} = \frac{\delta q_{tr}}{T} + \frac{\delta q'}{T} + (S\delta m)_{in} + (S\delta m)_e$$

în care m este masa de substanţă.

În stare staţionară :

$$\delta m_{in} = \delta m_e = \delta m \qquad (16)$$

şi

$$\mathrm{d}(mS)_{sist} = 0 \qquad (17)$$

Ecuaţia devine :

$$(S_{in} - S_e)\,\delta m + \frac{\delta q_{tr}}{T} + \frac{\delta q'}{T} = 0 \qquad (18)$$

I. Revenind la sistemele termodinamice închise, se consideră expresiile principiului I al termodinamicii :

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + P\mathrm{d}v \qquad (19a)$$

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}P, \qquad (19b)$$

în care u reprezintă energia internă a sistemului, h — entalpia sistemului, v — volumul, P — presiunea. Combinînd ecuaţia (19 *a*, *b*) cu ecuaţia (8) se obţine :

$$Tds \geqslant du + Pdv \qquad (20a)$$

$$Tds \geqslant dh - vdP \qquad (20b)$$

Similar, unind ecuaţia (19*a*,*b*) cu ecuaţia (10), se obţine :

$$Tds = du + Pdv + \delta q' \qquad (21a)$$

$$Tds = dh - vdP + \delta qT \qquad (21b)$$

După De Donder, Prigogine şi Defay producerea de e. se poate datora unui proces de curgere viscoasă, de transport de căldură sau de masă între două părţi ale sistemului cu diferite temperaturi sau concentraţii, unor reacţii chimice sau transformări de fază. În cazul în care în sistem s-a atins un echilibru mecanic, termic şi de difuzie, singurele procese ireversibile care duc la generarea de e. sînt reacţiile chimice şi transformările de fază. Cantitatea de substanţă transportată la un timp oarecare în desfăşurarea procesului se defineşte prin noţiunea de avansare :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \qquad (22)$$

în care ξ este avansarea ; n_i^0 — numărul de moli din componentul i la timpul $t = 0$; n_i — numărul de moli din componentul i la timpul t ; ν_i — coeficientul stoechiometric al participantului i la proces (pozitiv pentru produs şi negativ pentru reactant). Dacă în sistem are loc numai o reacţie chimică, generarea de e. se datorează variaţiei lui ξ. De Donder introduce funcţia afinitate prin relaţia :

$$\mathrm{d}q' = A\mathrm{d}\xi \geqslant 0, \qquad (23)$$

în care A este afinitatea chimică, funcţie termodinamică dependentă de starea sistemului într-un moment dat : $A = f(T, P. \xi)$ sau $A = f(T, v, \xi)$:

$\mathrm{d}q' = A\mathrm{d}\xi = 0$ pentru procese reversibile

$\mathrm{d}q' = A\mathrm{d}\xi > 0$ pentru procese ireversibile.

Înlocuind ecuaţia (23) în ecuaţiile (21, *a*, *b*) se obţine, pentru sistemele închise cu o reacţie chimică relaţiile :

$$Tds = du + Pdv + Ad\xi \qquad (24a)$$

$$Tds = dh - vdP + Ad\xi \qquad (24b)$$

Rezultă că e. este o funcţie de stare care poate fi exprimată în funcţie de parametrii termodinamici T, v, ξ sau T, P, ξ, deoarece $u = f(T, v, \xi)$ şi $h = f(T, P, \xi)$. Pentru sisteme închise cu o reacţie chimică :

$$s = f(T, v, \xi) \text{ sau } s = f(T, P, \xi). \qquad (25)$$

a) Diferenţiala totală a funcţiei s, în primul caz este :

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} \mathrm{d}\xi. \qquad (26)$$

Considerînd $u = f(T, v, \xi)$, diferenţiala totală a acesteia este :

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} \mathrm{d}\xi. \qquad (27)$$

Înlocuind ecuația (26) în ecuația (24a) se obține :

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] dv +$$

$$+ \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} + A\right] d\xi \qquad (28)$$

Prin compararea ecuațiilor (28) și (26) se obțin derivatele parțiale ale e. funcție de parametrii T, v, ξ :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,\xi} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} = \frac{c_{v,\xi}}{T} \qquad (29a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,\xi} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] = \frac{1}{T} l_{T,\xi} \qquad (29b)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} + A\right], \qquad (29c)$$

în care $c_{v,\xi}$ este capacitatea calorică la volum și compoziție constantă ; $l_{T,\xi}$ — căldura latentă de expansiune ; $\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r U_{T,v}$ — energia internă de reacție (v. *Energie internă*). Diferențiala totală a funcției s se poate scr iedeci în forma :

$$ds = \frac{1}{T} c_{v,\xi}\, dT + \frac{1}{T} l_{T,\xi}\, dv + \frac{1}{T}\left[\Delta^r U_{T,v} + A\right] d\xi \qquad (30)$$

$l_{T,\xi}$ se poate calcula pe baza relației :

$$l_{T,\xi} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v,\xi} \qquad (31)$$

obținută din compararea ecuației (29*b*) cu ecuația (22*a*) — energie liberă. Relația (29*c*) definește e. ca mărime termodinamică de reacție în condiții de T și v constante, similară cu alte mărimi termodinamice de reacție : $\Delta^r U$, $\Delta^r H$, $\Delta^r V$ etc :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \Delta^r S_{T,v} \qquad (32)$$

Deci :

$$\Delta^r S_{T,v} = \frac{1}{T}\left[\Delta U^r{}_{T,v} + A\right]. \qquad (33)$$

Deoarece afinitatea este egală cu energia liberă de reacție ($\Delta^r F_{T,v}$) cu semn schimbat (vezi *Energie liberă*) :

$$A = -\Delta^r F_{T,v} \qquad (34)$$

ecuația (33) devine :

$$\Delta^r S_{T,v} = \frac{1}{T}\left|\Delta^r U_{T,v} - \Delta^r F_{T,v}\right| \qquad (35)$$

sau cum se folosește de obicei ca o relație de legătură între mărimile termodinamice de reacție la T și v constante :

$$\Delta^r U_{T,v} = \Delta^r F_{T,v} + T\Delta^r S_{T,v} \qquad (36)$$

Pentru sisteme închise în care au loc numai procese reversibile, $\delta q' = 0$, e. este dependentă numai de parametrii T și v : $s = f(T, v)$. Diferențiala totală a funcției este :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \qquad (37a)$$

sau folosind e. molară (funcția intensivă) :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \qquad (37b)$$

Energia internă este de asemenea $U = f(T, V)$ și, procedînd ca în cazul general, se obține :

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \qquad (38)$$

Știind că :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \qquad (39)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ (vezi } \textit{Energie liberă}\text{)} \qquad (40)$$

și

$$\varkappa = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

se obține o expresie diferențială a e. funcție numai de parametrii experimentali : capacitatea calorică molară izocoră C_V și $\varkappa$, coeficientul termic al presiunii :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad (41a)$$

sau

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \varkappa P dV \qquad (41b)$$

În cazurile particulare :

$$T = \text{const},\ dS = \varkappa P dV,\ \Delta S = S_{V_2} - S_{V_1} = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad (42)$$

$$V = \text{const},\ dS = \frac{C_V}{T} dT,\ \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T)\, dT \qquad (43)$$

se obțin ecuații de calcul ale variației e. cu volumul, respectiv temperatura.

b) Diferențiala totală a e. funcție de parametrii T, P, ξ este:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \quad (44)$$

Considerînd $h = f(T, P, \xi)$, diferențiala dh este:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \quad (45)$$

Înlocuind ecuația (42) în ecuația (24 *b*) se obține:

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] dP + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} + A\right] d\xi \quad (46)$$

Prin compararea ecuațiilor (46) și (44) rezultă expresiile derivatelor parțiale ale e. funcție de parametrii T, P, ξ:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \frac{c_{P,\xi}}{T} \quad (47\,a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] = \frac{1}{T} h_{T,\xi} \quad (47\,b)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,\xi} + A\right] \quad (47\,c)$$

în care $c_{P,\xi}$ este capacitatea calorică la presiune și compoziție constantă; $h_{T,\xi}$ — căldura latentă de comprimare; $\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r H_{T,P}$ — entalpia de reacție. Diferențiala totală a funcției s se poate scrie deci în forma:

$$ds = \frac{1}{T} c_{P,\xi}\, dT + \frac{1}{T} h_{T,\xi}\, dP + \frac{1}{T}\left[\Delta^r H_{T,P} + A\right] d\xi \quad (48)$$

$h_{T,\xi}$ se poate determina experimental sau se poate calcula cu relația:

$$h_{T,\xi} = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} \quad (49)$$

obținută prin compararea ecuației (47 *b*) cu ecuația (17 *a*) (vezi *Entalpie liberă*). Relația (47 *c*) definește e. ca mărime termodinamică de reacție, în condiții de T și P constante:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta^r S_{T,P} \quad (50)$$

Știind că $A = -\Delta^r G_{T,P}$ (51)

ecuația (47 *c*) se mai poate scrie:

$$\Delta^r S_{T,P} = \frac{1}{T}\left[\Delta^r H_{T,P} - \Delta^r G_{T,P}\right] \quad (52)$$

sau, cum se folosește uzual, ca o relație de legătură între mărimile termodinamice de reacție la T și P constante:

$$\Delta^r H_{T,P} = \Delta^r G_{T,P} + T\Delta^r S_{T,P} \quad (53)$$

în care $\Delta^r G_{T,P}$ este entalpia liberă de reacție. Pentru sisteme închise în care au loc numai procese reversibile, $\partial q' = 0$; e. este dependentă numai de T și P; $s = f(T, P)$. Atunci:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \quad (54\,a)$$

sau folosind funcția molară:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (54\,b)$$

Entalpia este de asemenea $H = f(T, P)$ și, procedînd ca în cazul general, se obține:

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T - V\right] dV \quad (55)$$

Știind că:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (56)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ (v. } \textit{Entalpie liberă}\text{)} \quad (57)$$

și

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \quad (58)$$

se obține expresia diferențială a e. funcție de parametrii măsurabili experimental: capacitatea calorică molară izobară C_P și coeficientul de dilatare termică α:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (59\,a)$$

sau

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dP \quad (59\,b)$$

În cazurile particulare:

$$T = \text{const},\ dS = -\alpha V dP,\ \Delta S = S_{P_2} - S_{P_1} = -\int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (60)$$

$$P = \text{const},\ dS = \frac{C_p}{T} dT,\ \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (61)$$

obținîndu-se ecuații de calcul ale variației e. cu presiunea, respectiv temperatura. Pentru ecuațiile (49) și (61), dacă în intervalul de temperatură au loc transformări de fază, se iau

în considerare şi e. de transformare, iar integrarea se face pe intervale de temperaturi.

Exemplu. Cu cît se modifică e. în cursul încălzirii izobare ($p = 1$ atm) a 1 kg de apă de la -13 la 727°C. Cît la sută din variaţia e. se datoreşte proceselor de topire şi vaporizare ale apei? Se cunosc: $\Delta^t H_{273} = 6{,}0005$ kJ · mol^{-1}, $(\Delta^v H)_{373} = 2257{,}2$ J · kg^{-1} · K^{-1}, $C^0_{P,s} = -0{,}197 + 140{,}16 \cdot 10^{-3}T$, J · mol^{-1} · K^{-1}, $C^0_{P,g} = 30 + 10{,}71 \cdot 10^{-3}T + 0{,}33 \cdot 10\, T^{-3}$, J · mol^{-1} · K^{-1}, $C^0_{P,l} = 4{,}184$ J · kg^{-1} · K^{-1}.
Variaţia de e. este egală cu:

$$\Delta S = \int_{260}^{273} \frac{C^0_{P,s}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{\Delta^t H^0}{T_t} + \int_{273}^{373} \frac{C^0_{P,l}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{\Delta^v H^0}{T_v} + \int_{373}^{1000} \frac{C^0_{P,g}}{T}\,\mathrm{d}T$$

$$\Delta s = n\Delta S = \frac{1000}{18}\left[\int_{260}^{273}\left(-\frac{0{,}197}{T} + 140{,}16 \cdot 10^{-3}\right)\mathrm{d}T + \frac{6009{,}5}{273} + 4{,}184 \cdot 18\int_{273}^{373}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{18 \cdot 2257{,}2}{373} + \int_{373}^{1000}\left(\frac{30}{T} + 10{,}71 \cdot 10^{-3} + 0{,}33 \cdot 10\,\frac{1}{T^3}\right)\mathrm{d}T\right] =$$

$$= 10 \cdot 700 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Exprimînd contribuţiile topirii şi vaporizării la variaţia totală a e. se obţine:

pentru topire: $\frac{\Delta^t s}{\Delta s} = \frac{1{,}223}{10{,}70}\,100 = 11{,}4\%$

pentru vaporizare: $\frac{\Delta^v s}{\Delta s} = \frac{6{,}048}{10{,}70}\,100 = 56{,}5\%$

Se remarcă că variaţii mari de e. aduc transformările de stare, îndeosebi vaporizarea.

II. Dacă în sistem au loc simultan mai multe reacţii chimice, expresia căldurii necompensate este:

$$\delta q' = \sum_{j=1}^{r} A_j \mathrm{d}\xi_j \geq 0 \qquad (62)$$

în care A_j este prin definiţie afinitatea reacţiei j, ξ_j — avansarea reacţiei j. Ecuaţiile (24) se scriu şi se folosesc în forma:

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + P\mathrm{d}v + \sum_{j=1}^{r} A_j \mathrm{d}\xi_j \qquad (63)$$

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}P + \sum_{j=1}^{r} A_j \mathrm{d}\xi_j \qquad (64)$$

Obs. Pentru sistemele deschise ce schimbă şi masă cu exteriorul v. *Potenţial chimic.*
III. Pe baza principiului I şi II, e., ca şi celelalte funcţii termodinamice, nu pot fi calculate în valoare absolută, ci numai ca variaţii datorate unei transformări în starea sistemului. Spre deosebire de celelalte funcţii, e. însă poate fi calculată în valoare absolută pe baza postulatului lui Planck (1912), denumit uneori şi principiul III al termodinamicii. Conform acestuia, la temperatura de zero absolut, e. oricărei substanţe solide cristaline pure şi stabile la această temperatură este zero, adică:

$$(S)_{0\text{K}} = 0 \qquad (65)$$

Ecuaţiile (43) şi (61) se pot scrie atunci în forma:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T}\,\mathrm{d}T,\ p = \text{const} \qquad (66)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_v(T)}{T}\,\mathrm{d}T,\ v = \text{const} \qquad (67)$$

Obs. Pentru stări polimorfe nestabile la 0 K, soluţii solide, solide amorfe şi stare sticloasă, e. la 0 K este diferită de zero. În practică, pentru calculul e. se poate pleca de la valoarea e. determinată în condiţii de $P = 1$ atm, $T = 298$ K, stabilite ca valori de referinţă pentru termochimie. E. standard (la substanţele pure determinate în condiţii de 1 atm, 298 K) sînt tabelate în culegeri de date termochimice pentru majoritatea substanţelor mai importante, fiind determinate calorimetric sau termodinamico-statistic. Pentru substanţele care nu sînt încă cuprinse în tabelele de date, e. se evaluează prin relaţii semiempirice de corelare cu diferite proprietăţi ale substanţelor, De exemplu pentru halogenuri, ecuaţii propuse de Latimer, pentru oxizi, sulfuri şi silicaţi ecuaţii propuse de Kelley etc. Calculul e. unei substanţe la o temperatură oarecare T se face după relaţia:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C_p(T)}{T}\,\mathrm{d}T \qquad (68)$$

în care se adaugă e. de transformare, dacă pe intervalul de temperatură au loc transformări de fază. Se calculează astfel valoarea absolută a e. exclusiv din date termochimice.
IV. Ecuaţia (13) postulează că orice sistem izolat evoluează spontan către starea de e. maximă. În termodinamica statistică se stabileşte că orice sistem izolat evoluează spontan către starea de probabilitate maximă. Există deci un paralelism evident între e. şi probabilitatea termodinamică, corelarea acestor mărimi fiind ecuaţia lui Boltzmann (1896):

$$S = k_B \ln W,$$

în care W este probabilitatea termodinamică (număr de configurații posibile ale sistemului la scara microscopică); k_B — constanta lui Boltzmann egală cu raportul între R, constanta generală a gazelor, și N_A, numărul lui Avogadro. Pe baza ecuației lui Boltzmann, pe lîngă interpretarea pur termodinamică a e., aceasta poate fi interpretată statistic ca o măsură a gradului de dezordine structurală a sistemului. În cazul unui sistem perfect ordonat (rețeaua cristalină perfect ordonată la 0 K), $W = 1$ și $S = 0$. Se confirmă astfel pe cale statistică postulatul lui Planck care a fost formulat empiric, fenomenologic. La temperaturi mai mari de 0 K dezordinea în sistem crește, sistemul poate avea mai multe configurații; $W > 1$, deci $S > 0$. Se confirmă de asemenea că valorile e. unui sistem nu pot fi negative, ci numai zero sau pozitive. Creșterea temperaturii duce la intensificarea agitației termice și la creșterea gradului de dezordine; e. sistemului crește întotdeauna cu creșterea temperaturii (v. fig. 1).

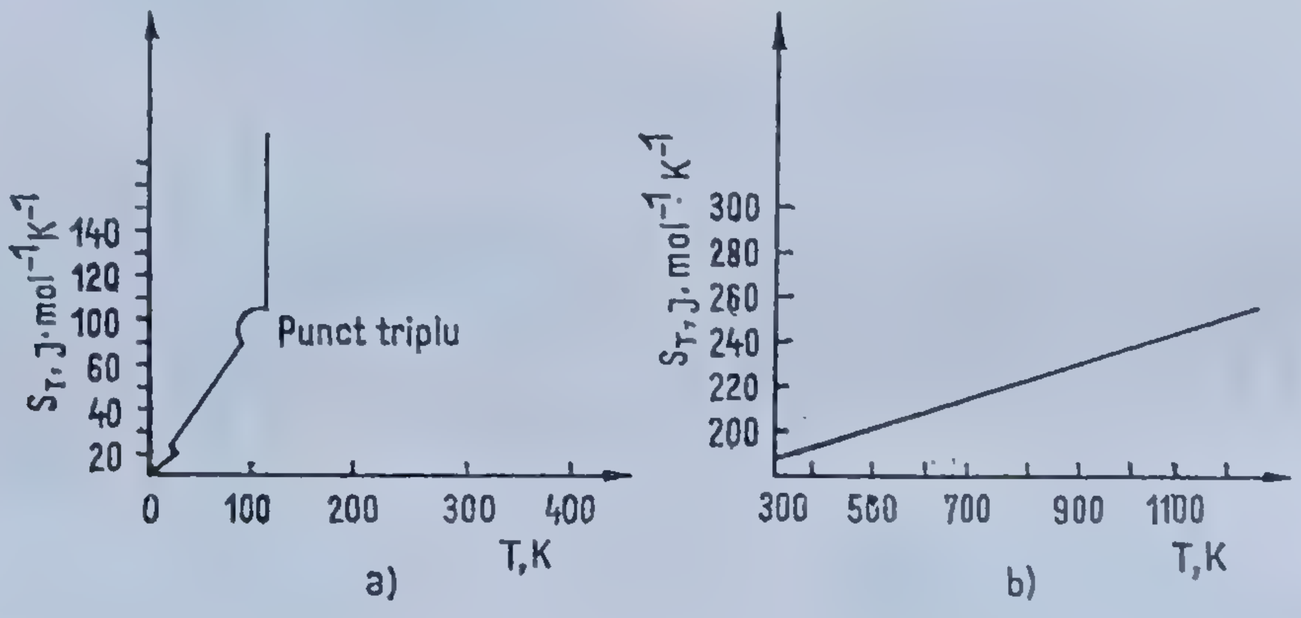


Fig. 1. Variația entropiei metanului cu temperatura:
a) $T = 0-117{,}7$ K, presiunea de saturație
b) $T = 300-1200$ K, $P = 1$ atm

În acest fel, plecînd de la ecuația lui Boltzmann a fost posibilă stabilirea unei legături matematice între starea macroscopică a sistemului (tratată fenomenologic) și starea sistemului la nivel de particule elementare. Aplicînd metode statistice ce folosesc proprietățile particulelor elementare (dimensiuni, forțe de interacție, momente de inerție etc.), se evaluează e. (și celelalte funcții termodinamice), se stabilește semnificația structurală a principiilor fenomenologice. Se calculează astfel e. substanțelor gazoase, cu mare precizie pentru comportarea ideală, pentru solide se calculează aproximativ, iar pentru lichide nu există metode statistice general utilizabile.

V. E., ca și entalpia sau energia internă, poate fi calculată pentru diferite procese chimice sau fizice ce au loc în sistem termodinamic: reacții chimice, transformări de fază, procese de dizolvare, amestecare, diluare, adsorbție, absorbție etc. Dintre acestea, o importanță teoretică și practică o prezintă e. de *reacție* și e. de transformare.

E. de reacție este o mărime termodinamică de reacție definită ca variația e. unui sistem produsă de variația cu un mol a avansării reacției, la presiune și temperatură constante sau la volum și temperatură constante (ecuațiile (20 *c*) și (47 *e*)):

$$\Delta^r S_{T,P} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} \qquad \Delta^r S_{T,v} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,v}.$$

Exprimată în condiții de T și v sau T și P constante, variația de e. de reacție se folosește mai frecvent în ultimul caz. Din acest motiv se va discuta mai departe $\Delta^r S_{T,P}$, relațiile fiind similare și pentru $\Delta^r S_{T,v}$. E. de reacție este egală cu și celelalte mărimi termodinamice de reacție cu suma algebrică a e. parțial molare ale substanțelor participante la reacție multiplicate cu coeficienții stoechiometrici. Astfel, pentru reacția:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad \nu_i < 0 \text{ pentru reactanți} \qquad \nu_i > 0 \text{ pentru produși} \tag{69}$$

variația de e. de reacție este:

$$\Delta^r S_{T,P} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P} \frac{\partial n_i}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{S}_i \tag{70}$$

în care

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j,j\neq i} = \bar{S}_i \tag{71}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}\xi} = \nu_i \text{ (v. ecuația 22)} \tag{72}$$

unde $\bar{S}_i$ reprezintă e. parțial molară a participanților la reacție; A_i — participant la reacție; ν_i — coeficient stoechiometric (prin convenție negativ pentru reactant și pozitiv pentru produs). Dacă în sistem au loc mai multe reacții simultane

$$(\Delta^r S_{T,P})_j = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_{ji} \bar{S}_i \quad j = 1, 2 \ldots r \tag{73}$$

în care $(\Delta^r S_{T,P})_j$ este variația de e. pentru reacția j; ν_{ji} — coeficientul stoechiometric al reactantului în reacția j. E. parțial molară a unui component în amestec, exprimată în funcție de potențialul chimic al acestuia, este:

$$\bar{S}_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P \tag{74}$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, P) + TR \ln \gamma_i X_i \tag{75}$$

în care μ_i este potențialul chimic al componentului i în amestec;
μ_i^0 — potențialul chimic standard care are semnificații diferite în funcție de convenția de definire a stării standard;
a_i — activitatea termodinamică;
X_i — fracția molară;
γ_i — coeficientul de activitate.
Deci:

$$\Delta^r S_{T,P} = -\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} - R\sum_i \nu_i \ln X_i\gamma_i - RT\sum_i \nu_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{T} \tag{76}$$

$$\Delta^r S_{T,P} = -\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} - R\sum_i \nu_i \ln X_i - \left(R\sum_i \nu_i \ln \gamma_i + RT\sum_i \nu_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right) \tag{77}$$

Expresia e. de reacție cuprinde astfel trei părți:
— o parte ce depinde numai de natura participanților la reacție, nu și de compoziție (partea standard);
— o parte dependentă numai de fracțiile molare ale participanților la reacție în diverse faze, independentă de natura componenților;
— o parte care depinde de toți factorii menționați, care prin γ_i exprimă abaterea de la idealitate a sistemului.
Termenul:

$$\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} = \sum_i \nu_i S_i^0 = \Delta^r S_{T,P}^0 \tag{78}$$

se numește e. de reacție standard și este egal cu suma algebrică a e. molare ale participanților la reacție în stare pură (e. standard) multiplicate cu coeficienții stoechiometrici. E. standard, de obicei la $P = 1$ atm și $T = 298$ K, sînt tabelate pentru majoritatea substanțelor, fapt ce permite un calcul accesibil al mărimii standard de reacție. Calcularea termenului II din expresia în $\Delta^r S_{T,P}$ este o problemă de amestecare ideală, iar pentru termenii ce implică folosirea lui γ_i, se apelează la metodele teoriei soluțiilor. În general, e. de reacție se calculează din date termochimice tabelate (funcția standard), din relații de legătură cu alte mărimi de reacție sau se determină experimental pe baza măsurătorilor de t.e.m. a elementelor galvanice (v. *Entalpie liberă de reacție*).

Exemplu. Să se calculeze e. standard pentru reacția:

$$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$$

cunoscînd e. standard la 1 atm, 298 K pentru participanții la reacție, date în ordinea scrisă în reacție: 186, 10; 200,8; 130,6 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Conform ecuației (78):

$$(\Delta^r S^0)_{1\ atm,298\ K} = 3 \cdot 130{,}6 + 200{,}8 - 2 \cdot 186{,}10 =$$

$$= 220{,}22\ J \cdot K^{-1}$$

Variația cu temperatura a e. de reacție se obține din relația (47 *a*) aplicînd operatorul Δ^r:

$$\left(\frac{\partial \Delta^r S}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \frac{\Delta^r C_{p,\xi}}{T} \tag{79}$$

Prin integrare rezultă:

$$(\Delta^r S)_{T_2} = (\Delta^r S)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T}\,\Delta^r C_p(T)\,dT,\quad P=\text{const},\ \xi=\text{const} \tag{80}$$

ecuație care permite calcularea e. de reacție la o temperatură T_2, cînd se cunoaște e. de reacție la o temperatură de referință T_1 (de obicei 298 K) și capacitatea calorică molară izobară de reacție. Aceasta este egală în cazul general cu:

$$\Delta^r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} \tag{81}$$

sau pentru compuși puri sau comportare ideală:

$$\Delta^r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \tag{82}$$

$\bar{C}_{p,i}$ este capacitatea calorică parțial molară a componentului i în amestec; C_p^0 — capacitatea calorică a componentului pur. În cazul în care în sistem între T_1 și T_2 au loc transformări de fază, în ecuația (80) se adaugă și e. de transformare, integrarea făcîndu-se pe intervale de temperatură ca și în cazul entalpiilor de reacție. Variația cu presiunea a e. de reacție, importantă în cazul presiunilor > 10 atm, necesită pentru calcule riguroase folosirea ecuațiilor de stare pentru reacții în fază gazoasă și cunoașterea altor date pentru reacții în faze condensate:

$$\Delta^r S_{T,P} = \Delta^r S_{T,P^0} + \int_{P^0}^{P} \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$$

E. de transformare este variația de e. ce însoțește trecerea unui mol de substanță dintr-o stare de agregare în altă stare de agregare, dintr-o stare alotropă sau polimorfă în altă stare alotropă sau polimorfă. Se definește astfel e. de topire, vaporizare, sublimare, de schimbare a stării izomere, de schimbare a stării cristaline etc. Pentru transformările de faze ce au loc în condiții de echilibru, din relația de definiție a e., rezultă prin integrare ecuația:

$$\Delta^{tr} S = \frac{Q^{tr}}{T_{tr}} \tag{83}$$

În cazul transformărilor de neechilibru, de exemplu a celor întîrziate (care au loc la altă temperatură decît cea de echilibru) ecuația (83) nu mai este valabilă. De exemplu, pentru transformările „întîrziate" ale fazelor subrăcite este valabilă ecuația:

$$-\frac{Q^{tr}}{T} < \Delta^{tr} S < 0 \tag{84}$$

Q^{tr} este căldura ce însoțește transformarea, determinată de obicei la $P = \text{const} = 1$ atm. Deci $Q^{tr} = \Delta^{tr} H$ și $\Delta^{tr} S = \frac{\Delta^{tr} H}{T_{tr}}$ (83)

În condiții de T și P constante, e., ca și entalpia de transformare, este constantă. La schimbarea presiunii și temperaturii ea variază, ca și e. de reacție, obținîndu-se dependențe $\Delta^{tr}S = f(T)$, $\Delta^{tr}S = f(P)$. E. de transformare se determină din entalpia de transformare, se calculează din diagramele de stare (v. *Echilibrul lichid-solid, Echilibrul lichid-gaz, Echilibrul solid-gaz*) sau se evaluează folosind relații de corelare cu alte mărimi termodinamice sau cu diferite proprietăți fizicochimice ale substanțelor. Pentru metodele de corelare este de remarcat că cele mai multe corelări se fac pentru e. și mai puține pentru entalpia de transformare deoarece e. variază mai puțin cu natura substanței. Dintre regulile de corelare cu diferite proprietăți se amintesc cîteva, pentru exemplificare.

— pentru e. de transformare polimorfă, relația lui Wewns și Stavely pentru săruri anorganice cu ioni poliatomici:

$$\Delta^{tr}S = R \ln \frac{l_2}{l_1}$$

l_2, l_1 fiind numărul de grade de libertate ale celor două forme polimorfe în echilibru.

— pentru e. de topire corelare cu: a) variația volumului la topirea metalelor cu rețele compacte (Shakhparonov, Schultze, Pauling):

$$\Delta^{t}S = 55 \left(\frac{V_1 - V_s}{V_s} \right) T_t$$

b) parametri critici:

$$\Delta^{t}S = K \frac{T_t}{T_{cr}} \frac{P}{V_{cr}}$$

în care K este o constantă identică pentru substanțe similare; T_{cr}, V_{cr} — temperatura și volumul critic; P — parachorul; T_t — temperatura de topire.

c) masa moleculară, pentru substanțe organice ce conțin C, H și O:

$$\lg \left(\frac{\Delta^{t}S}{4{,}95} \right) = 0{,}00324\, M$$

unde M este masa moleculară; $\Delta^{t}S$ — e. de topire în clor.

— pentru e. de vaporizare: a) regula lui Pictet și Trouton conform căreia entropia de vaporizare este invariantă în raport cu temperatura și natura substanței

$$K_T = \frac{\Delta^{v}S}{T_v} = 21\text{—}24 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} =$$

$$= 88\text{—}100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

unde K_T este constanta lui Trouton. De fapt $\Delta^{v}S$ variază între 21—125 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, cu cele mai multe valori între 75—113 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Pentru lichidele asociate valoarea este în jur de 109, iar pentru cele neasociate, aproximativ 84 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (Hückel).

b) dependența lui Karapetyant cu temperatura de vaporizare:

$$\Delta^{v}S = 10{,}1 \lg T_v - 9 \cdot 10^{-3} T_v + 26 \cdot 10^{-3} T_v^2$$

Bibl.: Latimer, W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 818, 1921; Kelley, K., *Bull. U.S. Bur. Mines*, No 350, 1932; Kelley, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1217, 1939; 62, 1818, 1940; Dodge, B., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Mc Graw Hill Comp. Inc., New York—London, 1944; Prigogine, I., Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green & Co. London, New York, Toronto, 1954; Schakhparonov, M., *Vvedenie v kineliko-molekulyarnuyu teoriyu rastvorov*, Gostekhizdat, Moskva, 1956; Gambill, W., *Chem. Eng.*, **65** (5), 147, 1958; Hückel, W., *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, vol.2, Greest & Protig, Leipzig, 1954; Lewis, G. N., Randall, M., *Thermodynamics* (rev. K. S. Pitzer, L. Brewer), Mc. Graw Hill, New York, 1961; Guggenheim, E. A., *Modern Thermodynamics by the Methods of J. W. Gibbs*, London, 1963; Everdell, M. H., *Introduction to Chemical Thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cubana del Libero, 1965; Schultze, G., *Metallphysik*, Akademie Vlg., Berlin, 1967; Glasstone, S., *Theoretical Chemistry*, D. van Nostraand, New York, 1971; Balzhiser, R. E., Samuels, M. R., Eliassen, J. D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1972; Pauling, L., *Chimie generală*, trad. l. engleză, Ed. Științifică, București, 1972; Karapetyants, M. Kh., *Thermodinamique Chimique*, Mir, Moskva, 1978; Sternberg, S., Landauer Ortansa, Matcescu, C., Geană, D., Vișan, T., *Chimie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Murgulescu, I., Vîlcu, Rodica, *Introducere în chimia fizică*, vol. III, *Termodinamica Chimică*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1982.

ENZIME, compuși de natură proteică cu acțiune catalitică specifică asupra transformărilor chimice; substanțele asupra cărora se exercită cataliza enzimatică constituie *substratul* e. respective. E. acționează fie în celula vie în care iau naștere, constituind un factor cheie în asigurarea cineticii optime a reacțiilor chimice necesare proceselor vitale, fie în afara mediului care le-a generat — cazul e. conținute în secreții sau al celor care acționează *in vitro*. E. fac obiectul de studiu al *enzimologiei*, știință care cunoaște o dezvoltare prodigioasă în ultimele decenii, atît în contextul progreselor medicinii cît și datorită extinderii deosebite pe care o cunoaște biotehnologia.

1. Istoric

Procesele în care se manifestă acțiunea e. au fost cunoscute de mult, dar însăși existența lor, și cu atît mai mult modul în care acționează au constituit aspecte controversate pînă în epoca modernă. Există indicații potrivit cărora cu cel puțin 3000 ani î.e.n. procesele fermentative erau cunoscute în Egiptul antic și utilizate la prepararea vinului și a berii. Datele referitoare la utilizarea acestor procedee de către populațiile europene datează aproximativ din sec. I e.n. Observații mai atente asupra fermentației alcoolice se înre-

gistrează în lucrările lui Parcelsus (1526), iar R. Boyle formulează între 1627 şi 1691 rudimentele unei teorii a proceselor fermentative. Către 1750 G. Hughes observă acţiunea proteolitică a sucului de *Carica papaya* — un prim pas către descoperirea specificităţii e. Lui Scheele îi revine meritul de a fi observat în mod ştiinţific inhibarea acţiunii e. prin fierbere. Cunoaşterea proceselor enzimatice legate de digestie face paşi înainte prin descoperirea de către Spallanzani a capacităţii sucului stomacal al păsărilor de a dezagrega carnea pînă la dizolvare, şi prin observaţia făcută de J. C. Irvine (1785) referitoare la formarea zahărului din amidon. Dintre contribuţiile decisive ale sec. XIX în această direcţie reţinem descoperirea diastazei (α- şi β-amilazei) de către Kirchhoff, în 1814, lucrare care a condus şi la prima izolare a unui preparat enzimatic concentrat de către Payen şi Persoz în 1833, prin prelucrarea extractelor de orz germinat, în care se dovedise prezenţa unui principiu capabil de a induce hidroliza amidonului. O piatră de hotar în istoria enzimologiei reprezintă formularea de către Berzelius în 1835 a conceptului de cataliză, în care chimistul suedez include de la bun început şi e. Impactul acestui progres teoretic asupra evoluţiei cercetărilor rezultă clar din faptul că în 1836 Th. Schwann confirmă descoperirea lui Spallanzani referitoare la digestia proteinelor şi denumeşte e. respectivă pepsină, iar în 1837 Liebig şi Wöhler caracterizează activitatea enzimatică a emulsinei din migdale. Un interes deosebit îl prezintă pentru chimist faptul că în 1858 Pasteur descoperă stereospecificitatea acţiunii e. (interpretînd însă procesele fermentative printr-o teorie vitalistă ce s-a dovedit eronată). Pe fondul acumulării unui mare volum de fapte experimentale devine posibilă cristalizarea noţiunii de e. („în drojdii"), termen propus de W. Kühne şi care a reuşit să se impună faţă de termenii alternativi „diastaze" şi „fermenţi" (de la lat. *ferveo* — a fierbe — care redă fenomenul degajării efervescente de CO_2), care au avut mult timp circulaţie paralelă. Lui E. Duclaux (1883) îi datorăm introducerea sufixului „-ază" pentru caracterizarea e. prin substratul asupra căruia acţionează. Sfîrşitul secolului aduce clarificări esenţiale prin formularea de către Emil Fischer în 1894 a concepţiei „lacătului şi cheii" potrivit căreia, în recunoaşterea substratului de către e. este implicată stereospecificitatea, între structurile spaţiale ale celor doi parteneri existînd o relaţie de complementaritate; de asemenea, aici se înscrie descoperirea de către E. Büchner a faptului că e. pot acţiona şi atunci cînd sînt separate de structura celulară vie, ceea ce invalidează vederile vitaliste asupra subiectului. În sfîrşit, în 1898 C. Hill demonstrează că e. acţionează nu numai degradativ ci au şi funcţii de sinteză, element esenţial în înţelegerea mecanismelor de funcţionare a celulei vii. În trecerea spre sec. XX trebuie menţionate contribuţiile lui Willstätter la izolarea e. prin procedee de adsorbţie şi obţinerea de către Sumner în 1926 a primei e. în stare cristalină (ureaza). Cu toate acestea, abia către 1930, natura proteică a e. a devenit un fapt ştiinţific unanim acceptat; începe epoca modernă a evoluţiei enzimologiei. Remarcăm, între altele, introducerea tehnicii de cromatografie pe coloană de ioniţi (Moore şi Hirs), apoi procedeul lui Sanger de marcare a capătului lanţului polipeptidic, metodă ce a condus la descifrarea succesiunii aminoacizilor în catenele proteinelor. În 1960, ribonucleaza devine prima e. a cărei structură a fost complet rezolvată (Stein şi Moore), iar progresele tehnicilor cristalografice au permis elucidarea structurii tridimensionale a e. Toate aceste progrese au dus la excepţionala performanţă pe care o reprezintă sinteza totală a ribonucleazei (1969), care a prezentat activitate enzimatică identică cu cea a produsului natural. În prezent, odată cu rezolvarea completă a structurii spaţiale a particulelor virale mai simple (1985—86) s-a ajuns şi la cunoaşterea dispunerii exacte a moleculelor de e. în formaţiunile biologice vii, deschizînd noi perspective pentru utilizarea acestor cunoştinţe în medicină şi biologie.

2. Caracteristici fundamentale ale e.

E. sînt, în primul rînd, catalizatori, şi în această calitate ele accelerează desfăşurarea reacţiilor chimice termodinamic posibile, pe calea reducerii energiei de activare, determinînd astfel atingerea mult mai rapidă a stării de echilibru, şi regăsindu-se neschimbate din punct de vedere chimic la sfîrşitul procesului, fiind capabile să reia ciclul transformărilor catalitice. În raport cu catalizatorii chimici obişnuiţi, e. se caracterizează printr-o eficienţă excepţională, determinînd viteze de reacţie foarte mari în condiţii fizico-chimice neaşteptat de blînde (temperaturi şi presiuni la nivelul celor ambiante, *p*H foarte adesea în domeniul neutru). Dacă în privinţa acestor parametri cantitativi unii catalizatori chimici de excepţie realizează performanţe ce se apropie de cele ale e. mai puţin active, în schimb, în ceea ce priveşte specificitatea acţiunii catalitice, selectivitatea faţă de un anumit substrat şi o anumită transformare chimică a acestuia, e. sînt net superioare. Aceste însuşiri remarcabile cer însă, pentru a se manifesta, controlul strict al unor condiţii de reacţie (parametrii optimi de acţiune ai e.), precum şi menţinerea riguroasă a unor caracteristici structurale, inclusiv dispunerea tridimensională a atomilor din anumite zone ale moleculei e., implicate în actul catalitic. Ca urmare, e. sînt, de regulă, compuşi instabili, fiind uşor inactivate, fie prin abaterea temperaturii sau a *p*H-ului de la valorile optime, fie prin acţiunea unei game largi de substanţe organice şi anorganice, inclusiv, în unele cazuri, propriul substrat (în cantitate mare) sau produsul de reacţie al procesului catalizat de e. respectivă. Astfel, desfăşurarea normală a proceselor vitale implică în mod necesar o regenerare continuă a e. în forma activă, acestui tel fiindu-i consacrate cote importante din consumul energetic total al celulei vii. Întrucît specificitatea reprezintă o trăsătură esenţială a e., precizăm că se disting mai multe nivele de specificitate, şi anume: A) *specificitatea de reacţie*, care desemnează capacitatea unei e. de a cataliza un anumit tip de reacţie (de exemplu o hidrolază catalizează numai reacţii de scindare hidrolitică a legăturilor chimice etc.). În procesul evolutiv, prin mutaţii ale genelor ce controlează sinteza e., au apărut, ca excepţie, şi cazuri în care anumite e. catalizează, prin două porţiuni net distincte ale structurii lor, două tipuri diferite de reacţii; B) *specificitatea de substrat*, care constă în faptul că e. acţionează în general numai asupra anumitor formaţiuni chimice (grupuri de substanţe, tipuri de legături sau chiar compuşi chimici individuali). În acest sens se constată existenţa următoarelor subnivele: a) *specificitatea relativă de grup*, caracterizată prin faptul că acţiunea e. se exercită numai faţă de anumite legături chimice din substrat (fără a interacţiona cu nici o altă grupare funcţională din structura compuşilor respectivi), şi aceasta în condiţiile în care radicalii adiacenţi legăturii chimice respective pot avea naturi destul de diferite. Astfel, fosfataza hidrolizează legăturile P—O—R, indiferent dacă esterii ortofosforici respectivi provin de la alcooli primari sau secundari, de la alcooli monohidroxilici sau polioli, ciclici sau cu catenă liniară etc.; b) *specificitatea absolută de grup* se manifestă prin capacitatea e. de a cataliza cu viteze asemănătoare acele reacţii la care participă numai anumiţi membri ai unei clase de compuşi organici (de exemplu numai 3 sau 4 acizi carboxilici, restul combinaţiilor cu funcţii COOH fiind excluşi, sau numai legăturile α-glicozidice formate de glucoză în polizaharide, legăturile β rămînînd neafectate etc.); c) *specificitatea absolută de substrat* reprezintă situaţia în care numai o anumită substanţă chimică este supusă unei reacţii catalitice, orice alt compus, oricît de înrudit structural rămînînd neafectat (ureaza descompune ureea în CO_2 şi NH_3, lăsînd neafectaţi chiar derivaţii ureei; formaldehid-dehidrogenaza nu transformă în acid carboxilic nici o altă aldehidă în afară de CH_2O),

gistrează în lucrările lui Paracelsus (1520), iar R. Boyle formulează între 1627 şi 1691 rudimentele unei teorii a proceselor fermentative. Către 1750 G. Hughes observă acţiunea proteolitică a sucului de *Carica papaya* — un prim pas către descoperirea specificităţii e. Lui Scheele îi revine meritul de a fi observat în mod ştiinţific inhibarea acţiunii e. prin fierbere. Cunoaşterea proceselor enzimatice legate de digestie face paşi înainte prin descoperirea de către Spallanzani a capacităţii sucului stomacal al păsărilor de a dezagrega carnea pînă la dizolvare, şi prin observaţia făcută de J. C. Irvine (1785) referitoare la formarea zahărului din amidon. Dintre contribuţiile decisive ale sec. XIX în această direcţie reţinem descoperirea diastazei (α- şi β-amilazei) de către Kirchhoff, în 1814, lucrare care a condus şi la prima izolare a unui preparat enzimatic concentrat de către Payen şi Persoz în 1833, prin prelucrarea extractelor de orz germinat, în care se dovedise prezenţa unui principiu capabil de a induce hidroliza amidonului. O piatră de hotar în istoria enzimologiei reprezintă formularea de către Berzelius în 1835 a conceptului de cataliză, în care chimistul suedez include de la bun început şi e. Impactul acestui progres teoretic asupra evoluţiei cercetărilor rezultă clar din faptul că în 1836 Th. Schwann confirmă descoperirea lui Spallanzani referitoare la digestia proteinelor şi denumeşte e. respectivă pepsină, iar în 1837 Liebig şi Wöhler caracterizează activitatea enzimatică a emulsinei din migdale. Un interes deosebit îl prezintă pentru chimist faptul că în 1858 Pasteur descoperă stereospecificitatea acţiunii e. (interpretînd însă procesele fermentative printr-o teorie vitalistă ce s-a dovedit eronată). Pe fondul acumulării unui mare volum de fapte experimentale devine posibilă cristalizarea noţiunii de e. („în drojdii"), termen propus de W. Kühne şi care a reuşit să se impună faţă de termenii alternativi „diastaze" şi „fermenţi" (de la lat. *ferveo* — a fierbe — care redă fenomenul degajării efervescente de CO_2), care au avut mult timp circulaţie paralelă. Lui E. Duclaux (1883) îi datorăm introducerea sufixului „-ază" pentru caracterizarea e. prin substratul asupra căruia acţionează. Sfîrşitul secolului aduce clarificări esenţiale prin formularea de către Emil Fischer în 1894 a concepţiei „lacătului şi cheii" potrivit căreia, în recunoaşterea substratului de către e. este implicată stereospecificitatea, între structurile spaţiale ale celor doi parteneri existînd o relaţie de complementaritate ; de asemenea, aici se înscrie descoperirea de către E. Büchner a faptului că e. pot acţiona şi atunci cînd sînt separate de structura celulară vie, ceea ce invalidează vederile vitaliste asupra subiectului. În sfîrşit, în 1898 C. Hill demonstrează că e. acţionează nu numai degradativ ci au şi funcţii de sinteză, element esenţial în înţelegerea mecanismelor de funcţionare a celulei vii. În trecerea spre sec. XX trebuie menţionate contribuţiile lui Willstätter la izolarea e. prin procedee de adsorbţie şi obţinerea de către Sumner în 1926 a primei e. în stare cristalină (ureaza). Cu toate acestea, abia către 1930, natura proteică a e. a devenit un fapt ştiinţific unanim acceptat ; începe epoca modernă a evoluţiei enzimologiei. Remarcăm, între altele, introducerea tehnicii de cromatografie pe coloană de ioniţi (Moore şi Hirs), apoi procedeul lui Sanger de marcare a capătului lanţului polipeptidic, metodă ce a condus la descifrarea succesiunii aminoacizilor în catenele proteinelor. În 1960, ribonucleaza devine prima e. a cărei structură a fost complet rezolvată (Stein şi Moore), iar progresele tehnicilor cristalografice au permis elucidarea structurii tridimensionale a e. Toate aceste progrese au dus la exceptionala performanţă pe care o reprezintă sinteza totală a ribonucleazei (1969), care a prezentat activitate enzimatică identică cu cea a produsului natural. În prezent, odată cu rezolvarea completă a structurii spaţiale a particulelor virale mai simple (1985—86) s-a ajuns şi la cunoaşterea dispunerii exacte a moleculelor de e. în formaţiunile biologice vii, deschizînd noi perspective pentru utilizarea acestor cunoştinţe în medicină şi biologie.

2. Caracteristici fundamentale ale e.

E. sînt, în primul rînd, catalizatori, şi în această calitate ele accelerează desfăşurarea reacţiilor chimice termodinamic posibile, pe calea reducerii energiei de activare, determinînd astfel atingerea mult mai rapidă a stării de echilibru, şi regăsindu-se neschimbate din punct de vedere chimic la sfîrşitul procesului, fiind capabile să reia ciclul transformărilor catalitice. În raport cu catalizatorii chimici obişnuiţi, e. se caracterizează printr-o eficienţă excepţională, determinînd viteze de reacţie foarte mari în condiţii fizico-chimice neaşteptat de blînde (temperaturi şi presiuni la nivelul celor ambiante, *p*H foarte adesea în domeniul neutru). Dacă în privinţa acestor parametri cantitativi unii catalizatori chimici de excepţie realizează performanţe ce se apropie de cele ale e. mai puţin active, în schimb, în ceea ce priveşte specificitatea acţiunii catalitice, selectivitatea faţă de un anumit substrat şi o anumită transformare chimică a acestuia, e. sînt net superioare. Aceste însuşiri remarcabile cer însă, pentru a se manifesta, controlul strict al unor condiţii de reacţie (parametrii optimi de acţiune ai e.), precum şi menţinerea riguroasă a unor caracteristici structurale, inclusiv dispunerea tridimensională a atomilor din anumite zone ale moleculei e., implicate în actul catalitic. Ca urmare, e. sînt, de regulă, compuşi instabili, fiind uşor inactivate, fie prin abaterea temperaturii sau a *p*H-ului de la valorile optime, fie prin acţiunea unei game largi de substanţe organice şi anorganice, inclusiv, în unele cazuri, propriul substrat (în cantitate mare) sau produsul de reacţie al procesului catalizat de e. respectivă. Astfel, desfăşurarea normală a proceselor vitale implică în mod necesar o regenerare continuă a e. în forma activă, acestui tel fiindu-i consacrate cote importante din consumul energetic total al celulei vii. Întrucît specificitatea reprezintă o trăsătură esenţială a e., precizăm că se disting mai multe nivele de specificitate, şi anume : A) *specificitatea de reacţie*, care designează capacitatea unei e. de a cataliza un anumit tip de reacţie (de exemplu o hidrolază catalizează numai reacţii de scindare hidrolitică a legăturilor chimice etc.). În procesul evolutiv, prin mutaţii ale genelor ce controlează sinteza e., au apărut, ca excepţie, şi cazuri în care anumite e. catalizează, prin două porţiuni net distincte ale structurii lor, două tipuri diferite de reacţii ; B) *specificitatea de substrat*, care constă în faptul că e. acţionează în general numai asupra anumitor formaţiuni chimice (grupuri de substanţe, tipuri de legături sau chiar compuşi chimici individuali). În acest sens se constată existenţa următoarelor subnivele : a) *specificitatea relativă de grup*, caracterizată prin faptul că acţiunea e. se exercită numai faţă de anumite legături chimice din substrat (fără a interacţiona cu nici o altă grupare funcţională din structura compuşilor respectivi), şi aceasta în condiţiile în care radicalii adiacenţi legăturii chimice respective pot avea naturi destul de diferite. Astfel, fosfataza hidrolizează legăturile P—O—R, indiferent dacă esterii ortofosforici respectivi provin de la alcooli primari sau secundari, de la alcooli monohidroxilici sau polioli, ciclici sau cu catenă liniară etc. ; b) *specificitatea absolută de grup* se manifestă prin capacitatea e. de a cataliza cu viteze asemănătoare acele reacţii în care participă numai anumiţi membri ai unei clase de compuşi organici (de exemplu numai 3 sau 4 acizi carboxilici, restul combinaţiilor cu funcţii COOH fiind excluşi, sau numai legăturile α-glicozidice formate de glucoză în polizaharide, legăturile β rămînînd neafectate etc.) ; c) *specificitatea absolută de substrat* reprezintă situaţia în care numai o anumită substanţă chimică este supusă unei reacţii catalitice, orice alt compus, oricît de înrudit structural rămînînd neafectat (ureaza descompune ureea în CO_2 şi NH_3, lăsînd neafectaţi chiar derivaţii ureei ; formaldehid-dehidrogenaza nu transformă în acid carboxilic nici o altă aldehidă în afară de CH_2O).

într-o ordine de idei înrudită menționăm : d) *specificitatea de substrat și de reacție* care include atacul selectiv asupra centrilor de stereoizomerie (este catalizată exclusiv o anumită reacție, de exemplu o dehidrogenare, la care participă numai unul dintre izomerii optici sau geometrici) sau efectuarea unei modificări chimice numai la nivelul unei anumite grupări funcționale dintr-o moleculă ce conține mai multe funcții identice (de exemplu se scindează hidrolitic exclusiv legătura peptidică de la capătul lanțului polipeptidic). Un alt aspect fundamental al modului de acțiune al e. îl constituie dependența de principalii factori fizico-chimici; aici trebuie menționată în primul rînd: a) *influența temperaturii*. Cu cîteva excepții (miokinaze, ribonucleaze, unele preparate enzimatice de uz industrial), e. sînt denaturate, în virtutea naturii lor proteice, prin expunere la temperaturi ce depășesc 60°C. Pentru majoritatea e., temperatura optimă de lucru (care trebuie indicată pentru fiecare preparat în parte) se situează între 37 și 53°C. Activitatea catalitică prezintă un coeficient de temperatură de 2,5—10 pe decadă. Congelarea poate avea, de asemenea, efecte negative asupra activității catalitice. Fig. 1 redă influența temperaturii asupra

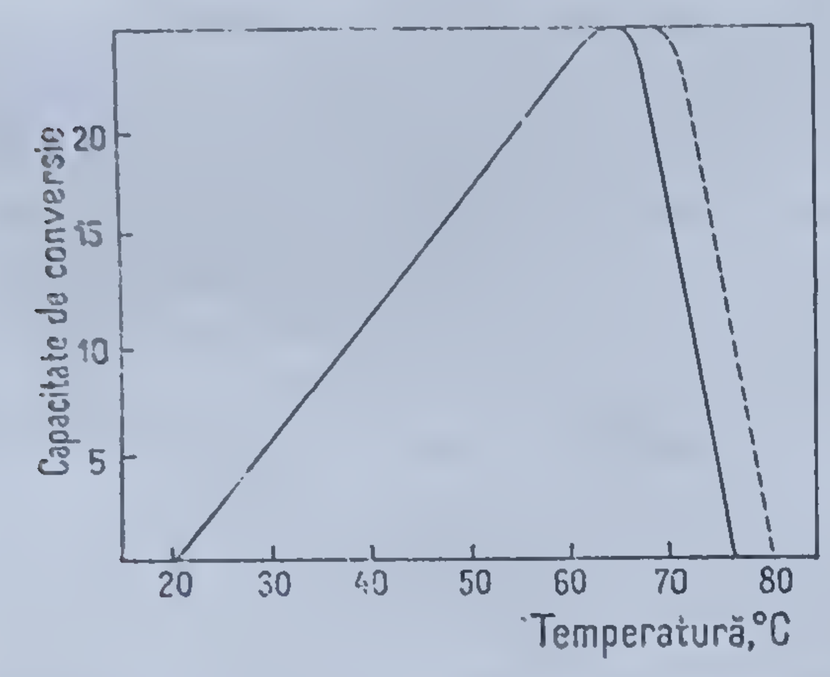


Fig. 1. Dependența de temperatură a activității amilazei din malț.

activității unui preparat de amilază din malț; activitatea se exprimă în grame substrat transformat de 1 g preparat enzimatic într-un minut; b) *influența pH-ului*. Tot datorită faptului că sînt proteine, e. prezintă proprietăți de amfolit, pentru multe dintre ele fiind bine stabilit punctul izoelectric; complexitatea structurii și a mecanismului de acțiune face ca e. să fie afectate de *p*H pe multiple căi. Valoarea optimă a *p*H-ului se extinde de la 1,5—2,5 pentru pepsină, pînă la 9—9,5 pentru arginază, dar cele mai multe e. prezintă activitatea maximă la valori de 7±1. Valoarea *p*H-ului optim nu este o constantă pentru o e. dată, fiind mult influențată de gradul de puritate al preparatului enzimatic și al substratului, precum și de mulți alți factori, inclusiv natura chimică a tamponului utilizat. În fig. 2 se prezintă dependența de *p*H a activității amilazei din malț.

3. Nomenclatură și clasificare

Denumirea multor e. se formează, după cum s-a mai amintit, prin adăugarea sufixului *-ază* la denumirea substratului asupra căruia acționează (de exemplu e. care determină hidroxilarea tirosinei în poziția 3 a nucleului benzenic se numește tirosinază), dar aceste denumiri, și cu atît mai puțin cele încetățenite din motive istorice (tripsină, catalază, papaină), nu dădeau informații suficiente nici asupra tipului de reacție pe care-l catalizează, nici asupra naturii chimice a substratului supus acestei reacții (în special în cazul e. cu arie mai largă de specificitate). În momentul de față este în vigoare nomenclatura propusă în 1964 de către Uniunea Internațională de Biochimie, în care se are în vedere redarea

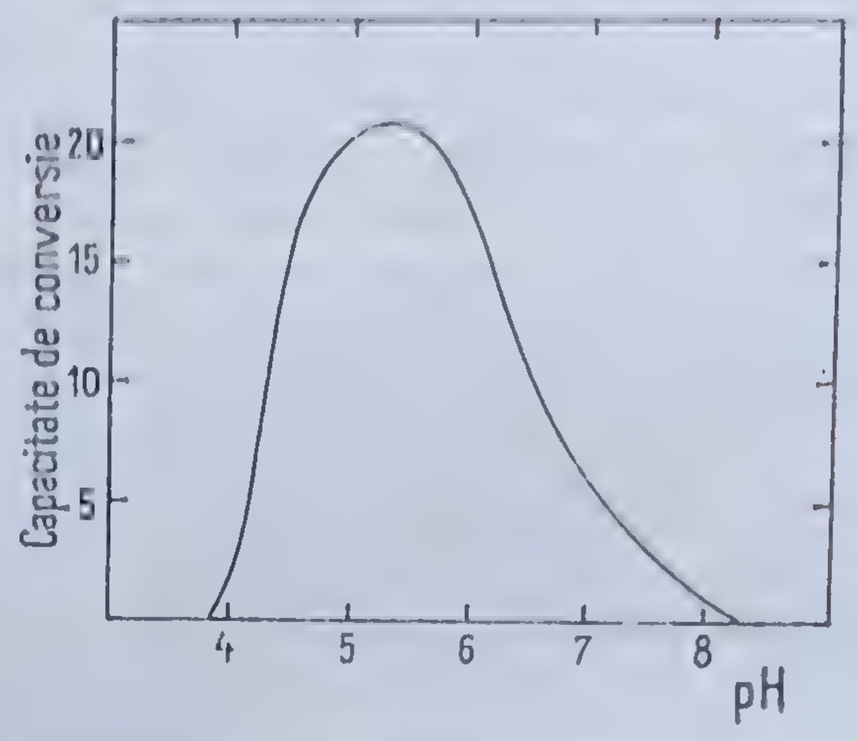


Fig. 2. Influența *p*H-ului asupra activității amilazei din malț.

cît mai completă a chimismului reacției enzimatice. (Practic, denumirile sistematice sînt destul de greoaie și, din acest motiv, așa cum s-a mai întîmplat și în alte domenii, se alege prin consens o denumire uzuală preferată a e., se specifică, dacă este cazul, denumirile alternative tolerate și se recomandă părăsirea anumitor denumiri necorespunzătoare). În forma în vigoare, nomenclatura și clasificarea e. respectă trei principii și anume : a) denumirile e., în special cele care folosesc sufixul *-ază*, se vor referi la e. individuale, și nu la sisteme enzimatice (cu mai mulți biocatalizatori, ce acționează de regulă concertat în anumite procese metabolice); b) la baza nomenclaturii stă reacția pe care o catalizează e.; c) e. se împart pe clase și se codifică după reacția catalizată, iar în cadrul acestor clase se subdivid după substratul asupra căruia acționează. Pe aceste baze rezultă pentru fiecare e. o denumire sistematică și o codificare exprimată prin inițialele E.C. (*Enzyme Code*), urmate de 4 numere. Primul număr arată apartenența la una din cele 6 clase principale de e., al doilea și al treilea indică subclasa și subsubclasa, iar ultimul este numărul de ordine al e. în subsubclasa căreia aparține. Clasele și subclasele de e. potrivit acestei clasificări sînt următoarele :

I. *Oxidoreductazele* — e. care catalizează procese redox de tipul :

$$S_A^{red} + S_B^{ox} \rightleftharpoons S_A^{ox} + S_B^{red}$$

în care S_A^{red} este privit ca un donor de hidrogen. Denumirea e. se formează după schema : donor : acceptor oxidoreductază, de exemplu formaldehid-dehidrogenaza se denumește sistematic formaldehid : NAD^+ oxidoreductaza. Termenul oxidază se folosește numai în acele cazuri cînd O_2 este acceptorul. Al doilea număr redă, în subclasele 1.1—1.10 inclusiv, donorul : 1. grupă —CHOH, 2. grupă CO, 3. grupă —CH—CH—, 4. grupă CH—NH_2, 5. grupă —CH—NH—, 6. NADH sau NADPH, 7. alți compuși cu N, 8. grupe cu S, 9. grupări hemice, 10. difenoli și compuși înrudiți. În continuare urmează : 11. H_2O_2 ca acceptor, 12. H_2 ca donor, 13. acționează asupra unui donor unic în care încorporează oxigen (oxigenaza), 14. aceeași acțiune, dar asupra unei perechi de donori, 15. radicali peroxil ca acceptori, 16. oxidează ioni metalici, 17. grupe CH_3 ca donor. Al treilea număr indică acceptorul : 1. NAD sau NADP, 2. citocromul, 3. O_2 molecular etc. Astfel, alcool-dehidrogenaza (alcool : NAD oxidoreductaza) are codul E.C. 1.1.1.1.

II. *Transferazele* catalizează reacții de tipul :

$$S_A - X + S_B \rightleftharpoons S_A + S_B - X$$

transferînd gruparea X de la un substrat (donor) la altul (acceptor). Denumirea sistematică: donor: acceptor — [grupă transferată] — transferază. De exemplu hexokinaza (E.C. 2.7.1.1.) catalizează transferul unei grupe fosforice provenind de regulă de la ATP la o D-hexoză (glucoză, manoză, glucozamină):

$$\text{ATP} + \text{D-hexoză} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{D-hexozo-6-fosfat}$$

denumire sistematică: ATP: D-hexoză-6-fosfotransferază. Al doilea număr indică transferarea unei grupe: 1. cu un singur atom de C, 2. aldehidică sau cetonică, 3. acil, 4. glicozil, 5. alchil (>metil) sau aril, 6. cu N, 7. cu P, 8. cu S. Al treilea număr dă detalii suplimentare privind grupa transferată.

III. *Hidrolazele* catalizează scindarea hidrolitică a legăturilor C—O, C—N, C—C etc., în reacții de tipul:

$$S_A{-}X + H_2O \rightleftharpoons S_A - OH + XH$$

Se denumesc indicînd numele substratului și adăugînd termenul hidrolază, precedat, dacă este cazul, de denumirea grupei scindate. De exemplu acetilcolinesteraza (E.C. 3.1.1.7) catalizează reacția:

$$\text{acetilcolină} + H_2O \rightleftharpoons \text{colină} + \text{ion acetat}$$

denumire sistematică: acetilcolin-acetilhidrolază. Al doilea număr indică tipul de combinație hidrolizată: 1. esteri ai acizilor carboxilici, 2. glicozili, 3. eteri, 4. peptide, 5. alte legături C—N, 6. anhidride de acizi, 7. legături C—C, 8. legături C—halogen, 9. legături P—N, 10. legături S—N, 11. legături C—P. Al treilea număr precizează natura substratului.

IV. *Liazele* catalizează procese în care se formează duble legături prin reacții de eliminare, sau, dimpotrivă, se adiționează anumite grupări la legăturile duble; în esență, se scindează legături C—C, C—O, C—N etc. fără participarea apei. De exemplu treonin-aldolaza (E.C. 4.1.2.5) scindează treonina după reacția:

$$\text{L-treonină} \rightleftharpoons \text{glicină} + \text{acetaldehidă}$$

denumire sistematică: L-treonin-acetaldehid-liaza, alcătuită după tiparul substrat-grupă scindată -liaza. În această clasă intră bine-cunoscutele decarboxilaze, dehidrataze etc. Al doilea număr indică legătura care se rupe: 1. C—C, 2. C—O, 3. C—N, 4. C—S, 5. C—halogen, 6. P—O. Subclasa 4.99 include restul legăturilor. Al treilea număr precizează natura grupei eliminate.

V. *Izomerazele* catalizează modificări (rearanjări) geometrice sau de altă natură ale structurii în procese intramoleculare. Subclasele se constituie pe tipuri de izomerizări: 1. racemaze și epimeraze, 2. *cis-*, *trans*-izomeraze, 3. oxidoreductaze intramoleculare, 4. transferaze intramoleculare, 5. liaze intramoleculare, 99. alte izomeraze. Al treilea număr indică tipul de substrat sau oferă precizări asupra naturii transpoziției intramoleculare. Denumirea sistematică indică substratul și tipul izomerizării, coincizînd, de obicei, cu cea uzuală.

VI. *Ligazele* (*sintetaze*) sînt e. care catalizează reacții de sinteză (legarea a două molecule), conjugate cu hidroliza unei legături macroergice (de exemplu din ATP) care acoperă deficitul energetic al reacției principale, după ecuația generală:

$$\text{ATP} + S_A + S_B \rightleftharpoons S_A - S_B + \text{ADP} + PO_4^{3-} \quad \text{(sau}$$

$$\text{AMP} + \text{pirofosfat)}$$

Denumirea sistematică este de tipul $S_A : S_B$ ligază. De exemplu, acetilcoenzima A sintetaza (E.C. 6.2.1.1.) catalizează reacția:

$$\text{ATP} + \text{acetat} + \text{CoA} \rightleftharpoons \text{AMP} + \text{pirofosfat} + \text{acetilCoA}$$

și se denumește acetat: CoA ligaza. Al doilea număr indică tipul legăturii formate: 1. C—O, 2. C—S, 3. C—N, 4. C—C, 5. P—O(R). Numai subclasa 3 are cîteva subsubclase. Numărul 99 desemnează, ca de obicei, alte e. neincluse în categoriile precedente.

4. Structura e.

Tipul de acțiune catalitică exercitat de o anumită e. este condiționat de structura sa. Corespunzător complexității rolului lor biochimic, însăși noțiunea de structură a e. are o serie de particularități și poate fi abordată din diferite unghiuri. Mai întîi, distingem e. care sînt proteine simple, fiind alcătuite exclusiv din lanțuri de aminoacizi (e. cu structură holoproteinică), cum sînt e. proteolitice: pepsina, tripsina, chimotripsina etc., sau ribonucleaza; a doua mare categorie este alcătuită din e. cu structuri heteroproteidice, în compunerea cărora intră, alături de catene polipeptidice, și atomi sau grupări de atomi de altă natură (componentă prostetică, de exemplu metale, ca în amilază, anhidraza carbonică sau alcool dehidrogenază, grupări porfirinice și resturi de glucide — în catalază și peroxidază, radicali ai vitaminelor, ca în aminotransferaze etc.). La e. cu structură holoproteinică au fost stabilite 4 nivele de organizare structurală, și anume: a) *structura primară*, constînd în succesiunea aminoacizilor în catena polipeptidică; aceasta a fost elucidată prin metodele curente ale analizei structurale în chimia proteinelor. Fig. 3 redă un exemplu de structură primară complet elucidată (cazul tripsinei, generată în organism sub forma unui precursor inactiv); b) *structura secundară*, rezultat al stabilirii legăturilor de hidrogen între aminoacizii din aceeași catenă (Pauling și Corey, 1951), ducînd la adoptarea unor forme specifice de dispunere spațială a lanțurilor polipeptidice, și anume elicea α (α - helix), β - structuri pliate și structura dezordonată (*random coil*); acestea se determină prin metodele analizei structurale roentgen (Perutz, Kendrew, după 1961). În ciuda stabilității sale, elicea α nu formează adesea decît 1/3 din structura secundară a e.; β - structura (care are trăsături ce o apropie de structura terțiară) alcătuiește de obicei un „schelet", cu rol important în determinarea formei generale a moleculei și a distanțelor dintre diferite zone ale lanțului polipeptidic, dar nu implică mai mult de 17% din aminoacizii moleculei; c) *structura terțiară*, stabilită pentru prima dată de Phillips și școala sa în 1965 pentru e. muramidaza, este un rezultat al faptului că diametrul spiralei e. cu mult mai mic decît dimensiunile moleculei e., care are de cele mai multe ori forma de globulă sau elipsoid; ca urmare, spirala (sau catena cu alte structuri secundare) se încolăcește într-un mod specific, bine determinat, care definește structura tridimensională de detaliu a e. Structura terțiară se stabilizează prin formarea a cît mai multe legături de hidrogen suplimentare sau prin maximizarea interacțiunilor atractive între resturile hidrofobe, dar un rol cheie îl joacă în acest sens punțile disulfidice dintre resturile de cisteină din diferite lanțuri. Uneori la realizarea structurii terțiare contribuie și metalele sau alte grupări prostetice implicate în structura centrului activ. Din cele de mai sus reiese clar rolul determinant al structurii primare, celelalte două nivele de organizare fiind practic consecințe ale dispunerii aminoacizilor într-o anumită succesiune. În zonele depărtate de centrul activ pot apărea variații în structura primară (cu unele efecte, nu prea pronunțate, asupra structurii secundare și terțiare) fără ca activitatea catalitică să fie influențată în mod semnificativ. În alte poziții însă, modificarea unui singur aminoacid poate scoate complet din funcție e., în aceasta constînd, între altele, pericolul agenților

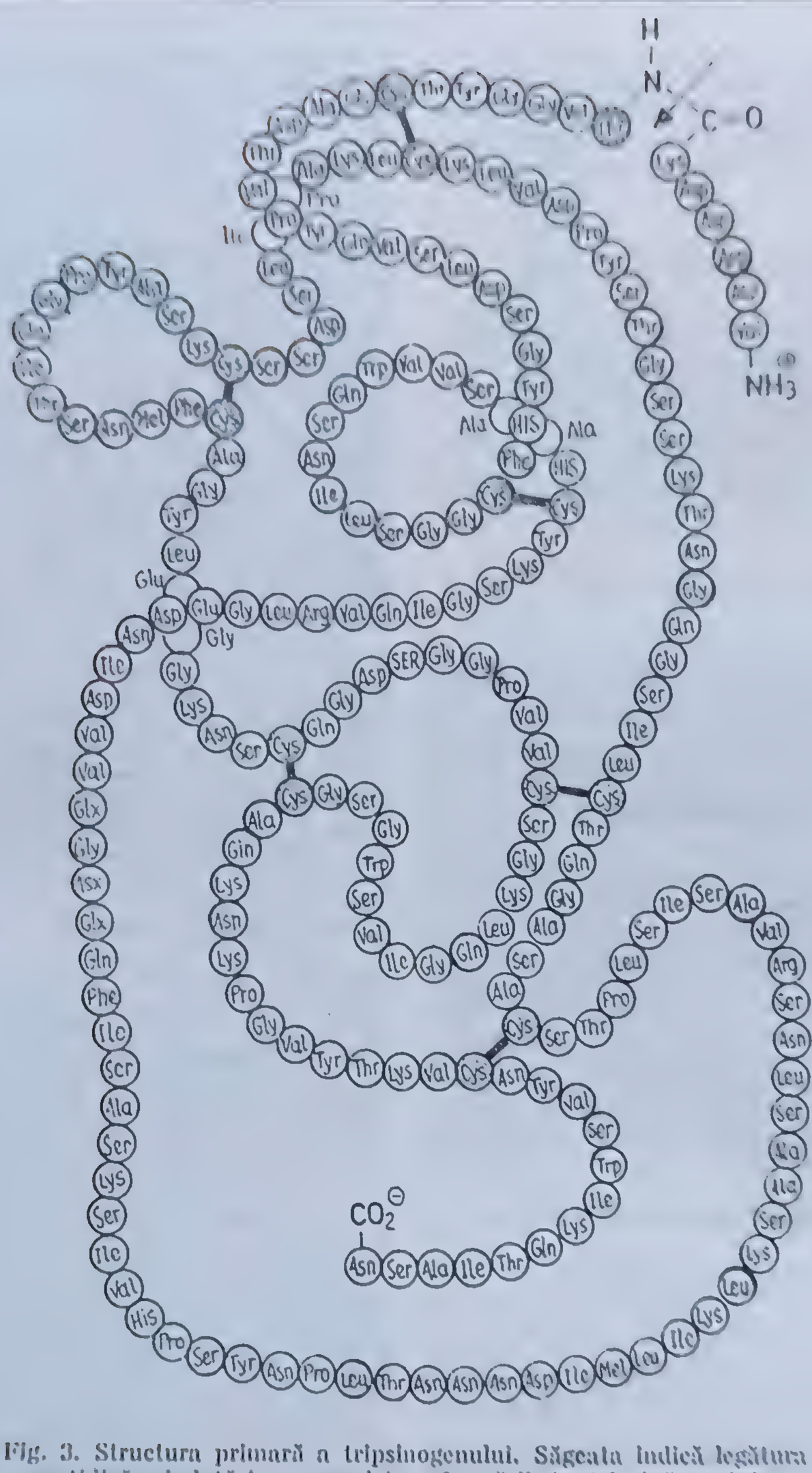


Fig. 3. Structura primară a tripsinogenului. Săgeata indică legătura peptidică scindată în procesul transformării în tripsină activă.

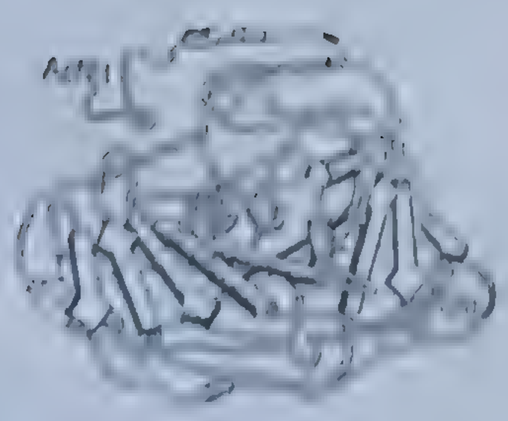


Fig. 4. Structura terțiară a carbonat dehidratazei.

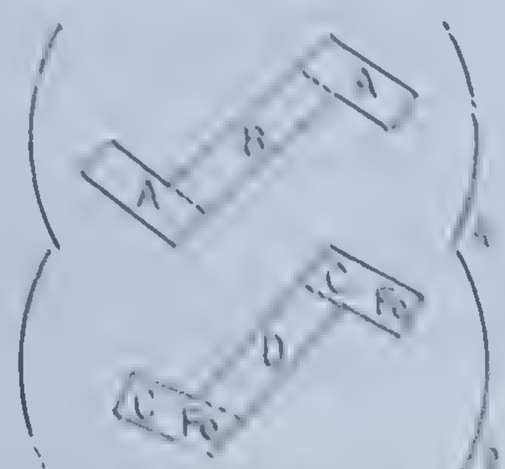


Fig. 5. Schema structurii cuaternare a catalazei din ficatul de bovine.

mutageni specifici ce pot influența codificarea secvenței aminoacizilor. În fig. 4 se prezintă structura terțiară a carbonat dehidratazei în mod schematic, pentru a pune în evidență ionul de Zn în centrul activ precum și zonele de elice α (cilindri) și cele de structură β (săgeți). Deosebit de importante sînt studiile asupra complecșilor e. — substrat, care au arătat modul în care se modifică structura terțiară în zona centrului activ pentru a fixa substratul în poziție convenabilă pentru reacția chimică dorită, d) *structura cuaternară* este un termen introdus de Bernal în 1952 pentru a defini însușirea e. cu masa moleculară mare (de exemplu peste 100 000 D) de a consta din mai multe subunități legate necovalent (fiecare cu mase de 40 000—50 000 D). Cea mai mică subunitate din componența structurii cuaternare poartă numele de monomer; aceștia nu sînt în mod obligator identici, structura cuaternară definind de multe ori sisteme multienzimatice. Exemple clasice sînt fructozo-bisfosfat aldolaza (aldolaza), E.C. 4.1.2.13, care constă din 4 monomeri identici și aspartat carbamoil transferaza (aspartat transcarbamilaza), E.C. 2.1.3.2, care conține 6 monomeri identici cu acțiune catalitică și 6 monomeri identici cu acțiune reglatoare. În fig. 5 se redă schematic structura catenelor polipeptidice din catalaza provenind din ficatul de bovine. Alcătuirea e. are la bază 4 catene polipeptidice din care numai una (C) conține un rest porfirinic complexat cu un ion de fier (hem). Se observă 4 subunități constituite din cîte 2 catene A și o catenă B, precum și 2 subunități de tip CDC, rezultînd un conținut total de 4 grupări hem pentru o moleculă. Disocierea monomerilor poate avea loc sub acțiunea diluării sau a altor agenți, în primul rînd a *p*H-ul mediului. Uneori, prin disociere se pierde activitatea enzimatică, ceea ce dovedește că la formarea centrului activ participă mai multe subunități. Problema prezintă încă multe aspecte neelucidate.

5. Mecanismul de acțiune și centrul activ al e.

Eficiența excepțională a acțiunii catalitice a e. are la bază mecanisme de acțiune complexe, al căror studiu reclamă eforturi multidisciplinare. Chiar și în prezent se afirmă că nu există încă o e. al cărei mecanism de acțiune să fie stabilit cu certitudine, în ciuda unui mare număr de ipoteze cu grad ridicat de verosimilitate avansate pentru fiecare caz în parte. La e. care formează cristale suficient de mari s-au putut obține informații precise privind structura centrului activ și uneori chiar referitor la ansamblul relațiilor spațiale ce caracterizează interacțiunea centru activ-substrat. Se cunosc de asemenea foarte multe date structurale referitoare la e. al căror centru activ constă din grupări prostetice, care reprezintă combinații organice bine definite (adesea heterocicli) sau atomi de metale. Dată fiind varietatea modurilor în care se poate realiza interacțiunea centru activ-substrat, problemele cele mai complexe se ridică în cazul e. în care anumite porțiuni ale lanțului polipeptidic, dispuse spațial în mod adecvat, efectuează actul catalitic propriu-zis. Adesea, acest centru activ poate consta din fante în care este inclus și fixat substratul pînă la definitivarea redistribuirii legăturilor chimice. Caracterul reversibil al reacțiilor catalizate de e. dovedește că atît substratul cît și produsul de reacție poate fi legat și activat de către centrul activ al e. Întocmai ca și în cazul altor catalizatori, se are aici în vedere modificarea reciprocă a structurii în procesul formării complexului catalizator-substrat, ceea ce la e. a luat forma teoriei „corespondenței spațiale induse" a lui Koshland, mult mai nuanțată și mai dinamică în raport cu vechea imagine a „lacătului și cheii". Preexistentă sau apărută „la cererea reactantului", complementaritatea structurii situsului catalitic al e. cu substratul stă la baza specificității acțiunii. De altfel, existența unor modificări structurale de mică anvergură, ca urmare a legării substratului au fost puse direct în evidență prin analiza roentgen a unor complexe e. — substrat. S-a putut de asemenea demonstra că, așa cum s-a mai amintit în alt context, există o gradație a importanței participării diferiților aminoacizi la realizarea structurilor tridimensionale necesare acestor interacțiuni; unii interacționează nemijlocit cu substratul, alții creează doar cadrul geometric necesar provocînd plieri convenabile ale catenei iar alții par să nu fie deloc implicați în activitatea situsului catalitic, avînd probabil alte funcții, legate, de pildă, de relațiile dintre molecula e. și mediul ambiant. Natura chimică și structura centrului activ determină în mare măsură natura forțelor ce intervin în formarea complexului e. — substrat. Cu excepția cazurilor în care sînt implicați ioni metalici și se pot forma legături coordinative, energiile ce se degajă ca urmare a interacțiunii e. — substrat sînt de ordinul a 40 kJ/mol, ceea ce indică participarea practic exclusivă a forțelor slabe, de la legăturile de hidrogen pînă la forțele van der Waals. Metodele chimice de studiu a structurii centrului activ și a relației sale cu substratul sînt specifice fiecărui tip de e. În parte, și folosesc în general reactivi capabili să formeze legături stabile cu situsul catalitic. Indiferent de clasa căreia aparține o anumită e. mecanismul de acțiune include adesea, din punct de vedere chimic, atît transfer de sarcină cît și ruperi și formări de legături și izomerizări (sau cel puțin importante modificări conformaționale). Un exemplu în acest sens îl constituie mecanismul probabil de acțiune al chimotripsinei în procesul hidrolizei esterilor carboxilici, o reacție secundară pentru această enzimă din punct de vedere metabolic, dar care se pretează la studii detaliate. În fig. 6 se poate urmări modul

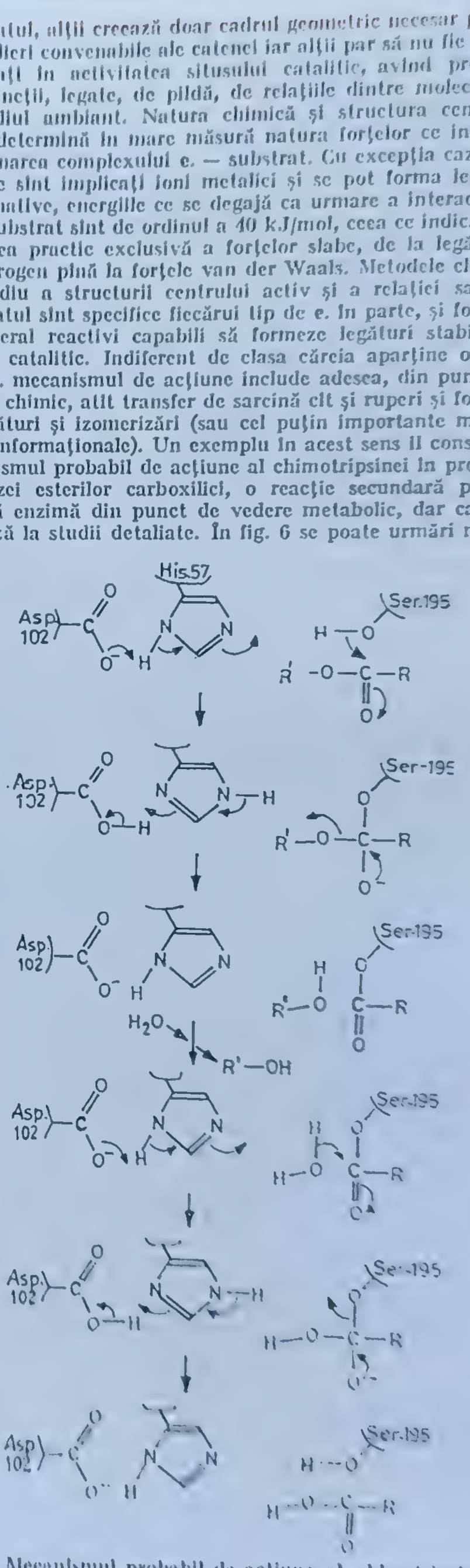


Fig. 6. Mecanismul probabil de acțiune al chimotripsinei în scindarea hidrolitică a esterilor.

cum se optimizează energetic procesul chimic, oferindu-se fiecărui intermediar reactiv exact partenerul necesar și în condițiile sterice cele mai potrivite.

6. Inhibitori și activatori

Intensitatea acțiunii catalitice a e. impune existența unor modalități de control a acestei activități, reducînd-o sau chiar suprimînd-o atunci cînd necesitățile metabolismului reclamă aceasta. Însemnătatea crucială a acestui control a făcut din studiul *inhibitorilor* unul din capitolele majore ale enzimologiei. Scoaterea din funcție a unei e. blochează, de regulă, un întreg lanț de procese, astfel că organismul dispune de sisteme complexe de reglare în acest scop. Inhibitorii ce provin din mediul ambiant pot avea însă uneori acțiuni letale, exemplul clasic constituindu-l intoxicația acută cu ionul CN^- care inhibă acțiunea citocromoxidazei, ceea ce împiedică desfășurarea proceselor de oxidare aerobă și provoacă moartea în decurs de cîteva zeci de secunde. Cercetarea inhibitorilor joacă un rol deosebit și în elucidarea mecanismelor de acțiune a e., permițînd de cele mai multe ori să se precizeze locul ocupat de o anumită e. într-un lanț de procese biocatalitice. Inhibitorii cu acțiune reversibilă pot provoca mărirea valorii constantei lui Michaelis, K_M — inhibitori competitivi —, sau pot afecta viteza de reacție V_{max} —inhibitori necompetitivi — (v. și *Cinetică chimică*); cei care acționează asupra ambilor parametri cinetici sînt numiți micști. Acțiunea inhibitorilor depinde în mare măsură de *p*H. Dacă inhibitorul inactivează e., formînd o combinație stabilă, ireversibilă, cu aceasta, se vorbește despre inhibitori ireversibili, cum este cazul celor sintetizați special în acest scop și utilizați în investigarea mecanismului de acțiune. Un loc aparte îl ocupă inhibitorii naturali, îndeosebi cei cu natură proteică, ce acționează asupra e. proteolitice. Ei sînt cunoscuți în prezent într-o mare varietate, cel mai bine studiați fiind inhibitorii tripsinei și chimotripsinei, precum și inhibitorii pancreatici cu rol protector. Unii inhibitori acționează prin prevenirea activării premature a e. biosintetizate sub formă de precursori inactivi. În ceea ce privește *activatorii*, aceștia sînt substanțe care accelerează reacția catalizată de e. influențînd fie viteza de reacție, fie poziția echilibrului reactanți — produși, fie ambele mărimi. Activatorii ce acționează asupra vitezei de reacție interacționează reversibil cu e. și nu trebuie confundați cu sistemele cooperative. Activatorii rămîn nemodificați după reacție; dacă numai în prezența lor viteza de reacție devine măsurabilă, se vorbește de activatorii indispensabili, dar dacă provoacă numai o mărire a acestei viteze — semnificativă și în absența lor — activatorii se numesc neesențiali. Ionii metalici acționează adesea prin realizarea de legături fie cu e., fie cu complexul e. — substrat. De exemplu, creatininkinaza are ca substrat real complexul Mg^{2+} cu ATP, deoarece constanta de disociere a complexului este practic egală cu constanta obținută din datele cinetice privind activitatea acestei e. Unii activatori au o acțiune nespecifică, așa cum s-a demonstrat încă din 1904 de către Cole; ionii Cl^- influențează atît de puternic activitatea α-amilazelor animale, încît sînt priviți drept activatori naturali ai acestui grup de e., dar și alți anioni (numai monovalenți) au acțiuni similare. De aici rezultă importanța alegerii mediilor de reacție în studiile de enzimologie, natura sărurilor utilizate pentru sistemele tampon avînd influențe sensibile asupra funcționării e. S-a mai amintit că de multe ori există o similitudine între structura inhibitorilor și activatorilor pe de o parte, și structura substratului pe de altă parte. Aceasta este cazul clasic al efectelor izosterice; un capitol aparte în problematica inhibitorilor și activatorilor îl constituie însă efectele alosterice și cooperative. Termenul de efect alosteric a fost introdus de către Monod și colab. în 1963 pentru a defini acțiunea de inhibitor competitiv exercitată de unele substanțe care se deosebesc mult din punct de vedere structural de substrat. Inhibitorii alosterici produc o modificare conformațională a e. de natură să împiedice legarea substratului și invers. Inhibitorii sau activatorii care acționează prin legarea de alte porțiuni ale moleculei e. decît centrul activ se numesc efectori alosterici. Pe de altă parte, dacă definim substratul, activatorul și inhibitorul prin termenul generic de liganzi, atunci fenomenul prin care atașarea de e. a unui ligand influențează legarea oricărui alt ligand se numește efect cooperativ. Dacă influența unui ligand se exercită asupra legării aceluiași ligand, efectul, respectiv e., se numesc homotrope, iar dacă este influențată legarea unui ligand de cu totul altă natură chimică se manifestă efectul heterotrop. Efectorul alosteric este, deci, un alt metabolit decît substratul normal al e. care poate exercita acțiuni de sporire a activității catalitice, caz în care avem de a face cu un efect cooperativ pozitiv, iar efectorul respectiv se numește activator, sau modulator pozitiv — pe cînd situația contrară definește efectul cooperativ negativ, respectiv inhibitorul sau modulatorul negativ. Deosebit de importante sînt cazurile care implică relații de activare sau inhibiție în lanțuri de e. cuplate în anumite secvențe metabolice. Astfel, de exemplu, au fost făcute recent progrese esențiale în înțelegerea funcționării sistemelor kalicreină — kininogeni — kinine, care permit activarea ultrarapidă a unor sisteme biochimice prin „amplificare în cascadă": primele e. proteolitice din lanț au ca substrat alte e. proteolitice, aflate în forma inactivă de zimogen, pe care le aduc în stare de funcțiune prin scindarea unui rest polipeptidic. Ținînd seama de eficiența deosebită a activității catalitice a e. acest mecanism se soldează în final cu apariția unei cantități foarte mari de produs finit pentru o singură moleculă de e. activată la capătul lanțului. Sub aspect informațional, aceste fenomene reprezintă adesea bucle de *feed-back* și întreaga lor operare este condiționată cinetic. Fenomenul a fost descoperit în 1940 de către Dische; un exemplu concludent este cel al lanțului de procese metabolice care conduce de la L-treonină la L-izoleucină: L-treonină → α-Cetobutirat → α-Acetohidroxibutirat → α, β-Dihidroxi-β-metil-valerat → α-Ceto-β-metil-valerat → L-Ileu, succesiune de reacții controlată prin retroinhibiție (*feed-back* negativ), întrucît prima e. din lanț, L-treonin-dehidrataza (L-treonin-dezaminaza) este inhibată de produsul secvenței de reacții enzimatice, L-Ileu. Astfel, acumularea în mediul celular a produsului final duce la oprirea trenului de reacții care îl generează. Atunci cînd concentrația L-Ileu scade sub o anumită valoare limită, acțiunea sa inhibitoare se manifestă prea slab și sinteza este reluată. Noțiunile de subunitate reglatoare și subunitate catalitică utilizate mai sus dobîndesc acum semnificație deplină, structura cuaternară a e. alosterice fiind complexă, iar legarea inhibitorilor alosterici avînd loc la altă subunitate decît cea care exercită acțiunea catalitică specifică e. respective. Desigur, natura centrilor activi ai celor două subunități este diferită, așa cum s-a mai amintit. Mecanisme de reglare analoge, dar mult mai complexe, acționează și în cazul în care secvența proceselor metabolice nu se prezintă ca un șir liniar, ci are ramificații, obținîndu-se mai mulți produși din același substrat inițial, în funcție de succesiunea de procese enzimatice favorizată.

7. Biosinteza și sinteza e.

S-a arătat mai sus că timpul de viață al e. este relativ scurt, atît *in vitro* cît și *in vivo*; din acest motiv biosinteza e. reprezintă un proces perpetuu pe toată durata de viață a ființei vii, dar viteza cu care are loc această sinteză pentru fiecare e. în parte este foarte diferită, de la un moment la altul și este foarte mult afectată de vîrstă la organismele multicelulare. Economia de efort a organismului duce între altele la suprimarea sintezei unei e., de îndată ce aceasta nu mai este absolut necesară. În acest sens se citează cazul β-galactozidazei (lactazei) prezentă în cantitate mare în organismul nou-născuților, datorită conținutului în lactoză al laptelui de mamă; odată cu trecerea la alimentația diversificată, e. începe să fie produsă în cantități tot mai reduse, iar în regiunile în care condițiile nu permit includerea laptelui în dietă (de exemplu în Orientul Apropiat) sînt foarte frecvente cazurile de deficit total în lactază, persoanele respective fiind în pericol de accidente grave, uneori cu sfîrșit

cum se optimizează energetic procesul chimic, oferindu-se fiecărui intermediar reactiv exact partenerul necesar şi în condiţiile sterice cele mai potrivite.

6. Inhibitori şi activatori

Intensitatea acţiunii catalitice a e. impune existenţa unor modalităţi de control a acestei activităţi, reducînd-o sau chiar suprimînd-o atunci cînd necesităţile metabolismului reclamă aceasta. Însemnătatea crucială a acestui control a făcut din studiul *inhibitorilor* unul din capitolele majore ale enzimologiei. Scoaterea din funcţie a unei e. blochează, de regulă, un întreg lanţ de procese, astfel că organismul dispune de sisteme complexe de reglare în acest scop. Inhibitorii ce provin din mediul ambiant pot avea însă uneori acţiuni letale, exemplul clasic constituindu-l intoxicaţia acută cu ionul CN^- care inhibă acţiunea citocromoxidazei, ceea ce împiedică desfăşurarea proceselor de oxidare aerobă şi provoacă moartea în decurs de cîteva zeci de secunde. Cercetarea inhibitorilor joacă un rol deosebit şi în elucidarea mecanismelor de acţiune a e., permiţînd de cele mai multe ori să se precizeze locul ocupat de o anumită e. într-un lanţ de procese biocatalitice. Inhibitorii cu acţiune reversibilă pot provoca mărirea valorii constantei lui Michaelis, K_M — inhibitori competitivi —, sau pot afecta viteza de reacţie V_{max} —inhibitori necompetitivi — (v. şi *Cinetică chimică*); cei care acţionează asupra ambilor parametri cinetici sînt numiţi micşti. Acţiunea inhibitorilor depinde în mare măsură de *p*H. Dacă inhibitorul inactivează e., formînd o combinaţie stabilă, ireversibilă, cu aceasta, se vorbeşte despre inhibitori ireversibili, cum este cazul celor sintetizaţi special în acest scop şi utilizaţi în investigarea mecanismului de acţiune. Un loc aparte îl ocupă inhibitorii naturali, îndeosebi cei cu natură proteică, ce acţionează asupra e. proteolitice. Ei sînt cunoscuţi în prezent într-o mare varietate, cel mai bine studiaţi fiind inhibitorii tripsinei şi chimotripsinei, precum şi inhibitorii pancreatici cu rol protector. Unii inhibitori acţionează prin prevenirea activării premature a e. biosintetizate sub formă de precursori inactivi. În ceea ce priveşte *activatorii*, aceştia sînt substanţe care accelerează reacţia catalizată de e. influenţînd fie viteza de reacţie, fie poziţia echilibrului reactanţi — produşi, fie ambele mărimi. Activatorii ce acţionează asupra vitezei de reacţie interacţionează reversibil cu e. şi nu trebuie confundaţi cu sistemele cooperative. Activatorii rămîn nemodificaţi după reacţie; dacă numai în prezenţa lor viteza de reacţie devine măsurabilă, se vorbeşte de activatorii indispensabili, dar dacă provoacă numai o mărire a acestei viteze — semnificativă şi în absenţa lor — activatorii se numesc neesenţiali. Ionii metalici acţionează adesea prin realizarea de legături fie cu e., fie cu complexul e. — substrat. De exemplu, creatininkinaza are ca substrat real complexul Mg^{2+} cu ATP, deoarece constanta de disociere a complexului este practic egală cu constanta obţinută din datele cinetice privind activitatea acestei e. Unii activatori au o acţiune nespecifică, aşa cum s-a demonstrat încă din 1904 de către Cole; ionii Cl^- influenţează atît de puternic activitatea α-amilazelor animale, încît sînt priviţi drept activatori naturali ai acestui grup de e., dar şi alţi anioni (numai monovalenţi) au acţiuni similare. De aici rezultă importanţa alegerii mediilor de reacţie în studiile de enzimologie, natura sărurilor utilizate pentru sistemele tampon avînd influenţe sensibile asupra funcţionării e. S-a mai amintit că de multe ori există o similitudine între structura inhibitorilor şi activatorilor pe de o parte, şi structura substratului pe de altă parte. Aceasta este cazul clasic al efectelor izosterice; un capitol aparte în problematica inhibitorilor şi activatorilor îl constituie însă efectele alosterice şi cooperative. Termenul de efect alosteric a fost introdus de către Monod şi colab. în 1963 pentru a defini acţiunea de inhibitor competitiv exercitată de unele substanţe care se deosebesc mult din punct de vedere structural de substrat. Inhibitorii alosterici produc o modificare conformaţională a e. de natură să împiedice legarea substratului şi invers. Inhibitorii sau activatorii care acţionează prin legarea de alte porţiuni ale moleculei e. decît centrul activ se numesc efectori alosterici. Pe de altă parte, dacă definim substratul, activatorul şi inhibitorul prin termenul generic de liganzi, atunci fenomenul prin care ataşarea de e. a unui ligand influenţează legarea oricărui alt ligand se numeşte efect cooperativ. Dacă influenţa unui ligand se exercită asupra legării aceluiaşi ligand, efectul, respectiv e., se numesc homotrope, iar dacă este influenţată legarea unui ligand de cu totul altă natură chimică se manifestă efectul heterotrop. Efectorul alosteric este, deci, un alt metabolit decît substratul normal al e. care poate exercita acţiuni de sporire a activităţii catalitice, caz în care avem de a face cu un efect cooperativ pozitiv, iar efectorul respectiv se numeşte activator, sau modulator pozitiv — pe cînd situaţia contrară defineşte efectul cooperativ negativ, respectiv inhibitorul sau modulatorul negativ. Deosebit de importante sînt cazurile care implică relaţii de activare sau inhibiţie în lanţuri de e. cuplate în anumite secvenţe metabolice. Astfel, de exemplu, au fost făcute recent progrese esenţiale în înţelegerea funcţionării sistemelor kalicreină — kininogeni — kinine, care permit activarea ultrarapidă a unor sisteme biochimice prin „amplificare în cascadă": primele e. proteolitice din lanţ au ca substrat alte e. proteolitice, aflate în forma inactivă de zimogen, pe care le aduc în stare de funcţiune prin scindarea unui rest polipeptidic. Ţinînd seama de eficienţa deosebită a activităţii catalitice a e. acest mecanism se soldează în final cu apariţia unei cantităţi foarte mari de produs finit pentru o singură moleculă de e. activată la capătul lanţului. Sub aspect informaţional, aceste fenomene reprezintă adesea bucle de *feed-back* şi întreaga lor operare este condiţionată cinetic. Fenomenul a fost descoperit în 1940 de către Dische; un exemplu concludent este cel al lanţului de procese metabolice care conduce de la L-treonină la L-izoleucină: L-treonină → α-Cetobutirat → α-Acetohidroxibutirat → α, β-Dihidroxi-β-metil-valerat → α-Ceto-β-metil-valerat → L-Ileu, succesiune de reacţii controlată prin retroinhibiţie (*feed-back* negativ), întrucît prima e. din lanţ, L-treonin-dehidrataza (L-treonin-dezaminaza) este inhibată de produsul secvenţei de reacţii enzimatice, L-Ileu. Astfel, acumularea în mediul celular a produsului final duce la oprirea trenului de reacţii care îl generează. Atunci cînd concentraţia L-Ileu scade sub o anumită valoare limită, acţiunea sa inhibitoare se manifestă prea slab şi sinteza este reluată. Noţiunile de subunitate reglatoare şi subunitate catalitică utilizate mai sus dobîndesc acum semnificaţie deplină, structura cuaternară a e. alosterice fiind complexă, iar legarea inhibitorilor alosterici avînd loc la altă subunitate decît cea care exercită acţiunea catalitică specifică e. respective. Desigur, natura centrilor activi ai celor două subunităţi este diferită, aşa cum s-a mai amintit. Mecanisme de reglare analoge, dar mult mai complexe, acţionează şi în cazul în care secvenţa proceselor metabolice nu se prezintă ca un şir liniar, ci are ramificaţii, obţinîndu-se mai mulţi produşi din acelaşi substrat iniţial, în funcţie de succesiunea de procese enzimatice favorizată.

7. Biosinteza şi sinteza e.

S-a arătat mai sus că timpul de viaţă al e. este relativ scurt, atît *in vitro* cît şi *in vivo*; din acest motiv biosinteza e. reprezintă un proces perpetuu pe toată durata de viaţă a fiinţei vii, dar viteza cu care are loc această sinteză pentru fiecare e. în parte este foarte diferită, de la un moment la altul şi este foarte mult afectată de vîrstă la organismele multicelulare. Economia de efort a organismului duce între altele la suprimarea sintezei unei e., de îndată ce aceasta nu mai este absolut necesară. În acest sens se citează cazul β-galactozidazei (lactazei) prezentă în cantitate mare în organismul nou-născuţilor, datorită conţinutului în lactoză al laptelui de mamă; odată cu trecerea la alimentaţia diversificată, e. încetează să fie produsă în cantităţi tot mai reduse, iar în regiunile în care condiţiile nu permit includerea laptelui în dietă (de exemplu în Orientul Apropiat) sînt foarte frecvente cazurile de deficit total în lactază, persoanele respective fiind în pericol de accidente grave, uneori cu sfîrşit

fatal, ca urmare a consumării unor foarte mici cantități de lapte, prin efectele toxice secundare ce apar în tractul digestiv ca urmare a apariției lactozei nemetabolizate. Toate acestea se suprapun în mare măsură peste mecanismele de sinteză și control ai acesteia, din biochimia proteinelor în general, fenomene aflate sub dirijarea ADN pe baza codului genetic prin etapele bine cunoscute (v. și *Proteine*). Specificul biosintezei e. se manifestă mai pregnant în problemele controlului acestui proces, deoarece aici se acționează în principal asupra etapei de copiere a ADN (transcripție). Viața relativ limitată a ARN-mesager face ca, scurt timp după blocarea transcripției, sinteza proteinelor enzimatice să înceteze (represia sintezei e.). O moleculă specifică, represorul, se leagă de ADN în zona operatorului genetic respectiv, zonă dispusă în imediata apropiere a promotorului (porțiunea de ADN de care se leagă ARN-nucleotidil-transferaza — ARN-polimeraza — în procesul copierii informației genetice care ar codifica sinteza e.), împiedicînd funcționarea acestuia. Procesul a fost bine studiat tocmai în cazul operonului *lac* la *E. coli*, genă care controlează e. ce asigură metabolizarea lactozei, stabilindu-se că represorul este o e. el însuși (constă din 4 subunități identice, masă totală 160 000 D). Dacă represorul funcționează din plin, concentrația β-galactozidazei și a e. conexe scade, iar substratul se acumulează în mediul celular. Se admite că represorul are două zone active, una prin care se leagă de ADN, îndeplinindu-și funcția de blocare a transcripției, și alta de care se leagă în mod specific substratul în exces. Legarea de substrat este mai avantajoasă energetic decît legarea de ADN, astfel că acumularea substratului peste o anumită limită de concentrație duce la eliberarea ADN de represor. Procesul poartă numele de inducție prin substrat. Invers, dacă e. este în concentrație prea mare, se acumulează în exces produsul reacției enzimatice; în acest caz intră în funcție represori de altă natură, care în stare liberă nu sînt capabili să se atașeze de ADN, dar sub forma de complex cu produsul pot bloca transcripția. Fenomenul se numește represie prin produs. Un echilibru delicat al acestor două procese antagonice menține nivelul de concentrație necesar pentru e. ca și pentru substrat și produs. La toate acestea se adaugă, desigur, acțiunea inhibitorilor și activatorilor, care se exercită, în modul descris, asupra e. deja sintetizate. Preluînd unele aspecte ale biosintezei și utilizînd mijloacele moderne ale chimiei produșilor macromoleculari, enzimologii au reușit să sintetizeze e. fără intervenția sistemelor enzimatice complexe din ribosomii celulari. Astfel se realizează secvența prestabilită de aminoacizi prin protejarea grupărilor aminice sau carboxilice cu grupe chimice potrivit alese, ce sînt scindate în etapa următoare, permițînd legarea unui nou aminoacid, pînă la obținerea catenei dorite. În această cale s-au obținut mostre de ribonuclează A (Merrifield, 1969) care au prezentat activitate enzimatică. Se poate adopta și o altă strategie, sintetizînd pe rînd diferite fragmente de lanțuri polipeptidice mai convenabile și apoi asamblîndu-le în molecula e. Importanță practică au însă numai acele procedee în care tehnicile de chimie organică și chimie macromoleculară sînt îmbinate cu cele ale biotehnologiei, făcînd apel și la e. acolo unde este cazul. Aceste sinteze au o mare importanță euristică întrucît ele confirmă valabilitatea conceptiilor științifice despre structura și modul de acțiune al e. naturale. Acest fapt dobîndește o semnificație practică *mereu crescîndă pe măsură ce se demonstrează că un procent însemnat din maladiile neinfecțioase sînt rezultatul deficienței unor sisteme enzimatice, problema căpătînd o deosebită acuitate în practica pediatrică. Un alt aspect legat de biosinteza diferențiată a e. în organismele multicelulare este cel referitor la existența izo-e.* Aceștia sînt specii moleculare *diferite prezente în organismul indivizilor din aceeași specie și care au aceeași activitate catalitică.* Potrivit definiției *oficiale, izo-e. sînt forme multiple ale e. datorate unor modificări determinate genetic din structura primară.* Manifestările multiplicității e. sînt destul de variate. La malatdehidrogenazele din mitocondrii se constată doar o variabilitate a catenelor polipeptidice; la lactatdehidrogenază, unde acest fenomen a fost bine studiat, s-a stabilit existența la toate vertebratele, inclusiv la om, a două lanțuri polipeptidice, notate A și B (sau M și H). Întrucît lactatdehidrogenaza este alcătuită din 4 subunități, pot apare 5 combinații, care sînt tot atîtea *izo-e.*, și anume A_4, A_3B, A_2B_2, AB_3 și B_4. La om catena A predomină în țesutul muscular striat iar B în mușchiul cardiac. În cazul unor fenomene patologice vătămarea țesuturilor respective produce apariția în sînge a anumitor forme, ceea ce are o mare valoare de diagnostic. Lanțurile A și B sînt codificate de gene diferite (la om ele sînt localizate pe cromosomii 11, respectiv 12) și combinațiile lor pot fi diferențiate prin metode electroforetice, imunologice (în special cu anticorpi monoclonali) și chiar pe baza determinării cinetice a acțiunii catalitice. Faptul că frecvența combinațiilor e apropiată de distribuția binomială pledează în favoarea unui caracter aleator al asocierii celor două forme în funcție de cantitatea lor relativă, deci de vitezele relative ale sintezei și degradării lor. Fără a intra în detalii de ordin biologic, este interesant să se arate că analiza chimică a pus în evidență la alte animale încă 4 forme ale lactatdehidrogenazei, permițînd urmărirea enzimologică a evoluției genelor respective. În sfîrșit, în legătură cu aspectele discutate în această secțiune trebuie menționată și problema degradării e. Funcționarea normală a organismului cere ca la animalele adulte concentrația e. în țesuturi să rămînă practic constantă; această homeostazie se realizează prin echilibrul dintre degradare și sinteză, fiind prea important pentru a putea fi lăsat numai pe seama proceselor naturale spontane de denaturare în timp a e. Deoarece timpul de înjumătățire al e. variază între 0,2 și 150 h (cifrele se referă concret la e. din ficatul de șobolan) degradarea e. se execută de către alte e., de regulă proteinaze, și s-a putut stabili că pierderea activității catalitice are loc treptat, pe măsura „îmbătrînirii". Problema originii e. rămîne încă deschisă.

8. Aspecte generale ale analiticii e.

În cele ce urmează se vor da numai cîteva principii generale referitoare la metodele din arsenalul analitic al enzimologiei aplicative, întrucît pentru scopuri de cercetare științifică s-a dezvoltat o gamă extrem de largă de metode, practic imposibil de rezumat aici. Menționăm de la început ca o trăsătură aparte faptul că e. nu se dozează, de regulă, pe baza constituției lor chimice, deci ca specii moleculare prezente în probă ci pe baza activității lor specifice, deoarece, după cum s-a mai arătat, simpla prezență a unei molecule de e. într-un sistem este departe de a garanta manifestarea efectivă a acțiunii catalitice respective. Din punct de vedere practic, ceea ce interesează este capacitatea unui anumit preparat enzimatic de a-și exercita funcțiile caracteristice, în prezența unui substrat adecvat. (Pentru e. izolate în stare chimic pură, cristalizate, se poate, firește, echivala activitatea enzimatică cu concentrația speciei moleculare respective). Determinările cantitative ale activității e. dau de regulă rezultate medii, avînd în vedere faptul că există o dependență accentuată de timp și de alți factori. Adesea sînt necesare dozări preliminare pentru a stabili ordinul de mărime al activității și a alege astfel corect gradul de diluție al preparatului pentru obținerea de rezultate analitice optime. Deosebit de importantă este standardizarea riguroasă a unei întregi serii de parametri experimentali ai analizei: menținerea unui pH constant cu ajutorul unui tampon adecvat, utilizarea termostatelor pentru asigurarea temperaturii optime în timpul procesului de incubație cu substratul și de dozare propriu-zisă, eșalonarea reproductibilă a operațiilor în timp (inclusiv timpul de pipetare etc.), efectuarea de probe martor și altele. Rezultatele se exprimă fie în unități specifice (de exemplu unități internaționale) fie, potrivit recomandărilor în vigoare, în katali (activitatea catalitică ce este capabilă să transforme 1 mol substrat într-o secundă). Convenabilă este, ca și la alte

unității SI, utilizarea de submultipli și în acest sens se constată că se obțin cifre adecvate exprimînd activitatea în nkat/l. Alături de aceste metode uzuale există și procedee de analiză calitativă și cantitativă directă (de exemplu radioimunologice etc.). Metodele analitice specifice sînt date pentru cîteva e. deosebit de importante în ultima secțiune.

9. Tehnologia obținerii și principalele utilizări ale e.

Natura proteinică a e. face ca în acest capitol să fie aplicabile metodele generale ale izolării și purificării proteinelor, cu mențiunea că aplicarea acestor metode este mult ușurată de faptul că activitatea specifică a e. permite un foarte eficient control interfazic al operației. În schimb, sensibilitatea e. la acțiunea factorilor denaturanți impune limitări mult mai stricte decît de obicei în alegerea condițiilor de lucru și a reactivilor utilizați în procesul de separare. Se vor evita astfel temperaturile ridicate și *p*H-urile depărtate de neutru, precum și utilizarea mediilor în care pot interveni metale grele etc. Deosebit de instructiv pentru comportarea moleculelor de e. în general este faptul că integritatea lor funcțională putînd fi ușor afectată prin modificări de conformație, trebuie evitat contactul cu substanțe tensioactive, spumarea și formarea de filme, pentru a nu da posibilitatea forțelor de tensiune superficială să deformeze molecula proteinică. În aceeași ordine de idei sînt adesea excluse operațiile de măcinare, triturare și altele care utilizează presiuni locale. În multe cazuri se recomandă să se lucreze la cea mai joasă temperatură posibilă și în absența oxigenului atmosferic, unele e. fiind sensibile față de procesele redox. Conservarea mai îndelungată a e. reclamă de regulă eliminarea completă a apei, prezența acesteia conferind mobilitate fragmentelor de moleculă și creînd posibilitatea denaturării. Drept materii prime pentru obținerea de preparate enzimatice pot servi organe, țesuturi, secreții și fluide circulante ale animalelor și plantelor, precum și microorganisme, micelii sau filtrate ale culturilor acestora. În linii generale se obișnuiește să se distingă *lio*-e., care se află în stare liberă dizolvate în mediul celular, și sînt accesibile procedeelor obișnuite de extracție, *endo*-e., care, deși au un anumit grad de libertate în mediul celular nu pot fi extrase direct, ci numai dacă se distruge în prealabil peretele celular, și *desmo*-e. care sînt intim legate de structurile intracelulare și pentru a fi obținute trebuie mai întîi eliberate prin metode chimice sau enzimatice. Această clasificare are numai o valoare orientativă, din cauza numeroaselor cazuri limită ce pot apare. Conținutul în e. al unui preparat biologic brut diferă foarte mult, în funcție de individ, condiții, vîrstă, sex etc. În special la plante și microorganisme se pot obține prin selecție varietăți cu concentrații ridicate în produs util, iar în ultimul timp ingineria genetică permite crearea de sușe de microorganisme capabile să sintetizeze în cantități apreciabile proteine funcționale, inclusiv e. pe care în mod normal specia respectivă nu le produce. De mare importanță este utilizarea materialelor în stare cît mai proaspătă, dat fiind faptul că recoltarea implică de regulă încetarea activității metabolice de regenerare a e., astfel încît concentrația lor scade rapid în timp. Preparatul enzimatic brut se obține prin prelucrarea mecanică a materiei prime, urmată de îndepărtarea pe cît posibil a componentelor inactive. Se procedează cît mai repede la uscare (în condiții blînde, eventual în vid sau utilizînd extracția apei cu solvenți organici miscibili cu aceasta ca acetona, metanolul etc.) lucrînd la temperatură cît mai joasă. Dacă e. poate fi eliberată de elementele structurale din celulă fără pierderea activității se procedează la *omogenizarea* materialului biologic prin diferite metode (măcinare, prelucrare cu ultrasunete, prin utilizarea omogenizatoarelor cu cuțit rotitor și vîrtej de lichid etc.), apoi se trece la extracție, de cele mai multe ori cu apă sau soluții de săruri. Variind *p*H-ul, temperatura, concentrația și natura sărurilor etc., se poate efectua extracția selectivă a componentelor și implicit o purificare prealabilă. Se utilizează agitări ușoare, evitînd spumările. Soluțiile de e. se obțin apoi prin centrifugare sau filtrare. Purificarea avansată, atunci cînd este necesară și posibilă, se efectuează prin metodele obișnuite ale chimiei proteinelor. Componentele macromoleculare se îndepărtează cel mai adesea prin precipitare selectivă cu diferiți solvenți iar cele cu moleculă mică prin procedee de membrană, ca dializa, ultrafiltrarea, electrodializa ș.a. Preparatele pure se obțin în stare uscată prin cristalizare, dacă e. se pretează la aceasta, iar în cazul general prin liofilizare, întrucît concentrările obișnuite prin distilare, implicînd temperaturi mai ridicate sînt de regulă neadecvate. În schema de mai jos se dă drept exemplu principiul fluxului tehnologic clasic pentru obținerea tripsinei cristalizate:

Fluxul tehnologic de obținere a tripsinei cristalizate

Extract acid de pancreas
↓
Adaos de sulfat de amoniu sat. 40%; filtrare → Precipitat
↓
Filtrat
↓
Adaos de sulfat de amoniu sat. 70%; filtrare → Filtrat
↓
Precipitat
↓
Dizolvare în apă; repetarea precipitărilor de mai sus → Precipitat la 40%; Filtrat la 70%
↓
Precipitat la 70%
↓
Dizolvare în sulfat de amoniu 25%; *p*H adus la 5,0; menținere 2 zile la 25° C; filtrare → Precipitat de chimotripsinogen crist.
↓
Filtrat
↓
*p*H-ul adus la 4,0; precipitat cu sulfat de amoniu 70%; fracționarea filtratului cu sulfat 40% și 70%; filtrare → Filtrat de inhibitor al tripsinogenului
↓
Precipitat la 70%
↓
Spălare cu sulfat de magneziu sat.; dizolvare în tampon borat (pH 9,0; 0,4 m); răcire la +5°C; adus la conc. de 50% în sulfat de magneziu; ședere 3 zile la +5°C; (eventual însămînțare cu cristale de tripsinogen); filtrare → Filtrat
↓
Precipitat de tripsinogen crist.
↓
Spălare cu sulfat de magneziu 50%; dizolvare în acid sulfuric N/50; adaos de sulfat de magneziu pînă la conc. 50%; adaos de tampon borat *p*H 9,0; menținere 1 zi la +5°C; filtrare → Filtrat
↓
Tripsină cristalină

Preparatele enzimatice au o gamă largă de întrebuințări. Astfel, în medicină aceste preparate reprezintă atît mijloace de eficiență unică în cercetarea aspectelor fundamentale ale metabolismului și în stabilirea diagnosticului cît și în tratamentul unor afecțiuni specifice. Astfel, pe de o parte, scăderea unor concentrații (activități) enzimatice în plasmă indică ieșirea din funcție a organelor care produc sistemele

biocatalitice respective (de exemplu α-amilaza și lipaza serică în cazul pancreasului) iar pe de altă parte creșterea sau apariția în ser a unor e. în mod normal absente sau existînd la nivele foarte reduse, poate indica distrugerea celulelor unui organ sau țesut. S-a menționat că pentru acest caz o valoare deosebită în diagnosticul diferențiat o au *izo*-e. Multe dozări enzimatice (aspartat-amino-transferaza, alanin-amino-transferaza, fosfataza alcalină etc.) fac parte din aceste motive din practica curentă de laborator clinic. Unele e. (pepsină, tripsină, hialuronidază, lizozim ș.a.) intră, mai ales în combinație cu alți factori, în compoziția unor medicamente utilizate pe scară largă în tratamentul maladiilor gastro-intestinale, în combaterea fenomenelor inflamatorii și în multe altele. În biochimia vegetală și animală, precum și în ramurile aplicative conexe ale zootehniei și agrochimiei e. joacă atît rolul de mijloace de investigație în vederea elucidării unor aspecte legate de metabolismul plantelor și animalelor, pentru a realiza rase și soiuri cu proprietăți superioare, cît și în alegerea condițiilor optime de recoltare și păstrare a produselor agricole. În avicultura și zootehnia modernă, organizată pe baze industriale, preparatele enzimatice constituie o componentă obligatorie a nutrețurilor concentrate care permit atingerea unor mari sporuri în greutate la tona de nutreț. Controlul interacțiunii pesticidelor cu sistemele enzimatice ale plantelor și animalelor, precum și cu cele ale dăunătorilor, este de o importanță crucială în obținerea efectului scontat în condițiile protejării ecosistemelor. Testele enzimatice permit selecționarea soiurilor rezistente la ger și secetă, determinarea obiectivă a capacității de germinare a semințelor, alegerea corespunzătoare a compoziției patului germinativ. Prelucrarea prealabilă cu enzime a produselor vegetale și animale le face apte de a servi drept medii de cultură în microbiologie sau le îmbunătățește calitățile în dietetică (frăgezirea enzimatică a cărnii etc.). În chimia alimentară e. au variate aplicații, cunoașterea exactă a condițiilor de inactivare a lor ducînd la elaborarea procedeelor celor mai potrivite de conservare a alimentelor; dozarea unor e. ajută la stabilirea timpilor optimi de conservare prin frig sau alte procedee (de exemplu aspartat-amino-transferaza dă posibilitatea de a discerne între carnea proaspătă și cea congelată, determinînd și timpul aproximativ de stocare). Conținutul în multe substanțe utile (glicerină, acid lactic, zaharuri etc.) se determină în alimente cu ajutorul unor metode enzimatice. În industria chimică și în cea alimentară se dezvoltă vertiginos biotehnologiile, care reprezintă una dintre direcțiile majore de progres tehnic în etapa actuală, modernizînd procedeele de obținere a multor compuși de uz alimentar sau tehnic. În chimia analitică se înregistrează rezultate deosebite prin elaborarea de sensori electrochimici pe bază de e., care pot determina selectiv o serie de compuși în amestecuri complexe. Se dezvoltă spectaculos bioenergetica, ale cărei procedee au la bază, în ultimă instanță, tot sistemele enzimatice. Perspectivele domeniului schițat mai sus sînt atît de vaste încît, în ciuda extinderii sale rapide, în momentul de față se poate afirma că utilizarea practică a e. este încă în fază incipientă.

10. Date referitoare la unele e. mai importante pentru industrie și medicină

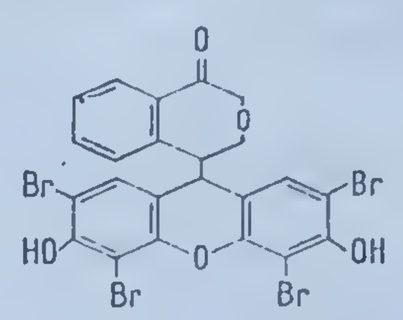
Grupul e. de interes industrial este dominat în proporție de peste 90% de hidrolaze, în interiorul acestei categorii proteinazele și glicozidazele dețin ponderi comparabile. În rest sînt de menționat numai oxidoreductazele, alte e. având contribuții neglijabile, deși, firește, fiecare este de nefolosit în domeniul său specific de acțiune. În continuare se prezintă unele exemple de e. care prezintă un interes deosebit; se urmărește clasificarea oficială, deși, așa cum s-a arătat, aceasta nu reflectă și ordinea importanței practice. Dintre *oxidoreductaze* amintim: a) alcool dehidrogenaza (E.C. 1.1.1.1.) transformă alcoolii primari și secundari în aldehide, respectiv cetone; cea mai cunoscută funcție a acestei e. constă în transformarea etanolului în acetaldehidă, etapa cheie în metabolizarea alcoolului etilic; b) lactatdehidrogenaza (E.C. 1.1.1.27) transformă acidul lactic în acid piruvic, etapă importantă în metabolismul energetic muscular; prezintă *izo*-e.; aceeași funcție o are și E.C.1.1.2.3, care însă folosește citocromul drept acceptor în loc de NAD^+; c) glucozoxidaza (E.C. 1.1.3.4.) este o flavoproteidă care folosește oxigenul drept acceptor pentru a transforma glucoza în D-glucono-β-lactonă. Între altele, intră în compoziția hîrtiilor pentru testul rapid al glicemiei; d) succinatdehidrogenaza (E.C.1.3.1.6; fumaratreductaza) introduce dubla legătură C=C în moleculă, transformînd succinatul în fumarat; aceeași funcție o are și E.C.1.3.1.99; e) citocromoxidaza (E.C.1.9.3.1.) catalizează transformarea de către oxigen a ferocitocromului în 4-fericitocrom, intervenind în lanțul respirator; f) catalaza (E.C.1.11.1.6.) este una dintre cele mai importante e. ale metabolismului energetic celular, catalizînd reacția $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H_2O$, ceea ce permite menținerea unei concentrații scăzute de H_2O_2 în mediul celular, în ciuda formării continue a acestui produs pe seama oxigenului provenit din respirație; este o hemoproteidă; g) peroxidaza (E.C. 1.11.1.7) acționează asupra unei game largi de reacții prin care H_2O_2 este distrusă pe seama unor donori de hidrogen; se izolează din hrean și are foarte multe întrebuințări în biotehnologie; h) feroxidaza (E.C. 1.16.3.1., ceruloplasmina) este o proteidă cu conținut de Cu, și reprezintă un caz de e. care catalizează o reacție anorganică, $4\,Fe^{2+} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$

Transferaze: a) γ-Glutamiltransferaza (E.C. 2.3.2.2., γ-glutamiltranspeptidaza, γ-GT) transferă un rest de acid glutamic de la o peptidă la un aminoacid; dozarea acestei e. servește în mod curent la investigarea funcției hepatice; b) aspartataminotransferaza (E.C. 2.6.1.1., ASAT, GOT) și alaninaminotransferaza (E.C. 2.6.1.2., ALAT, GPT) sînt două e. de mare interes în laboratorul clinic, în special în testarea funcției hepatice. Ele catalizează reacția aminoacidului respectiv cu 2-oxo-glutaratul pe care-l transformă în L-glutamat, în timp ce aminoacidul se transformă în oxaloacetat, respectiv piruvat; c) hexokinaza (E.C. 2.7.1.1.) care reprezintă un grup de e. ce catalizează fosforilarea monozaharidelor de către ATP; și d) fosfoglucomutaza (E.C. 2.7.5.1.) al celor care catalizează reacții cu regenerarea donorului, părînd să realizeze o transpoziție intramoleculară a unei grupe fosfat: α-D-glucozo -1,6-difosfat + α-D-glucozo-1-fosfat → α-D-glucozo-6-fosfat + α-D-glucozo-1,6-difosfat; e) ARN-nucleotidil-transferaza (E.C. 2.7.7.6., ARN-polimeraza) și ADN-nucleotidil-transferaza (E.C.2.7.7.7., ADN-polimeraza) sînt elemente centrale ale procesului exprimării informației genetice. Între *hidrolaze* distingem grupul *esterazelor*, al treilea ca importanță după proteinaze și glicozidaze; menționăm: a) lipaza (E.C. 3.1.1.3., triacilglicerol-lipaza), una dintre cele 4 e. principale ale sucului pancreatic, care efectuează hidroliza grăsimilor (triglicеridelor). Acționează numai la interfața apă-lipidă, ceea ce scoate în evidență importanța emulsionării prealabile a acestora din urmă, și atacă preferențial legăturile de la capătul catenei propanice a glicerinei. Preparatele comerciale provin din extrase pancreatice, din boabe de ricin și din culturi de micelii. Lipaza pancreatică are *p*H-ul optim de acțiune 7—8,8 și devine inactivă în afara domeniului 3—10; temperatura optimă este 37°C. Lipazele de origine micotică au intervale mai largi de acțiune. Se utilizează în industria ciocolatei, fabricarea brînzei, ca adaos în nutrețuri concentrate pentru animalele de rasă. Puterea sa emulgatoare deosebită o face utilă în mulți agenți de spălare; un gram de preparat poate digera pînă la 68 g ulei de măsline într-o oră în condiții optime, care de fapt le reproduc pe cele normale din intestin. Permite hidroliza unor esteri care se distrug sub acțiunea agenților chimici obișnuiți; ionii Mn^{2+} au o acțiune favorabilă asupra acestei activități. Dozarea lipazei pancreatice (operație dificilă realizată de obicei titrimetric după Tietz) este deosebit de importantă în diagnosticul pancreatitelor, fiind mai semnificativă în acest sens decît α-amilazele. Intră în compoziția medicamentelor românești Panzcobil și Triferment; c) fosfataza

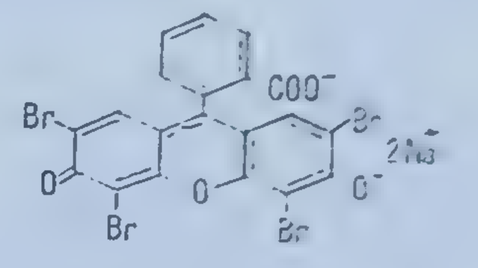
alcalină (E.C. 3.1.3.1.) este unul din cei mai cunoscuți reprezentanți ai clasei largi a fosfatazelor, care acționează asupra esterilor acidului fosforic, avînd roluri metabolice importante și variate; d) ribonucleaza (E.C. 3.1.4.22 cea pancreatică și 1.23 cea de origine vegetală și microbiană) scindează legăturile endonucleotidice ale ARN în poziția 3' a restului pirimidin — nucleotidic, formînd intermediar ciclofosfați. Este una din cele mai importante și mai bine studiate e. Cea de-a doua clasă de e. ca importanță industrială o constituie *glicozidazele* (carbohidrazele); acestea sînt hidrolaze cu acțiune specifică asupra legăturii glicozidice, care scindează polizaharidele în oligozaharide și zaharuri individuale, făcînd posibilă valorificarea lor metabolică. Dintre acestea amintim: a) α-amilaza (E.C. 3.2.1.1) este una din cele mai bine cunoscute e. și se numără printre cele 4 componente esențiale ale sucului pancreatic; catalizează endohidroliza legăturilor 1,4-α-glicozidice în polizaharide (deci ruperi în interiorul catenei acestora), cu condiția ca molecula substratului să conțină minimum 3 resturi de glucoză conectate prin legături 1,4-α. Acționează asupra amidonului, glicogenului și a compușilor înrudiți, rupînd legăturile fără o preferință specială pentru anumite poziții. Deși mecanismul său de acțiune este mai puțin cunoscut decît al lizozimului se știe că prezența ionilor de Cu^{2+} este indispensabilă pentru activitatea catalitică. Probabil, acțiunea sa decurge într-o singură etapă deoarece, spre deosebire de β-amilaze (care acționează asupra aceluiași substrat), nu produce inversie de configurație. α-Amilaza se produce pe scară largă pentru scopuri industriale din surse microbiologice (*Aspergillus niger* sau *Bacillus subtilis*) și din extracte pancreatice, utilizîndu-se pentru „lichefierea" amidonului care este rapid transformat într-o pastă vîscoasă. Se folosește la fabricarea de adezivi, în industria textilă (îndepărtarea scrobelii), iar în etapa fermentativă a producerii berii amilaza joacă rolul central, avînd în același timp o acțiune de accelerare asupra altor glicozidaze. Dozarea amilazei pancreatice constituie unul dintre principalele teste de diagnostic al afecțiunilor acestui organ și se bazează pe reacția de culoare a amidonului cu iodul, deși aceasta nu permite atingerea unor precizii prea ridicate. Intră în compoziția preparatului românesc Triferment; b) Celulaza (E.C. 3.2.1.4.) catalizează endohidroliza legăturilor 1,4-α-glicozidice din celuloză și alte polizaharide cu legături α. Se obține din surse bacteriale și servește drept medicament ce ajută digestia. Joacă un rol esențial în nutriția ierbivorelor. Se dozează prin titrarea cu I_2 a activității reducătoare a aldolazelor generate prin hidroliză; c) lizozimul (E.C. 3.2.1.17) hidrolizează legăturile 1,4-α dintre resturile de acid *N*-acetil-muramic și 2-acetamido-2-dezoxi-D-glucoză din mucopolizaharide și mucopeptide, fiind numită din acest motiv și muramidază. Prin hidroliză se dizolvă substanțele peretelui celular a multor specii de bacterii, fapt utilizat pe scară largă în microbiologie și în ingineria genetică. A fost mult studiat, i s-a stabilit și structura terțiară și s-au făcut mari progrese în elucidarea mecanismului său de acțiune: forma protonată a acidului glutamic din poziția 35 acționează ca un catalizator acid, provocînd formarea unor ioni pozitivi care sînt stabilizați de acțiunea grupării carboxil ionizată a acidului aspartic din poziția 52; d) α-glucozidaza (E.C. 3.2.1.20) și β-galactozidaza (E.C. 3.2.1.23, lactaza) sînt reprezentanți ai unei clase relativ numeroase de exoglicozidaze care scindează zaharurile respective de la capătul lanțului oligozaharidelor (și acționează numai în foarte mică măsură sau deloc în cazul polizaharidelor). Au un rol central în fermentația alcoolică, acest grup de enzime fiind larg utilizat în industria berii; e) hialuronidazele (E.C. 3.2.1.35 și 36) scindează legăturile 1,4 dintre resturile de 2-acetamido-2-dezoxi-α-D-glucoză și acidul D-glucuronic din hialuronat, intervenind în compoziția a numeroase medicamente, ca adjuvant în mărirea permeabilității celulare (de exemplu în preparatul românesc Lasonil). La fel de importante sînt *proteinazele*, dintre care amintim: a) tripsina (E.C. 3.4.21.4) secretată în sucul pancreatic sub forma unei pro-e. inactive (zimogen) numită tripsinogen, care devine activ numai în intestin sub acțiunea unei e. proteazice, enterokinaza. Important este faptul că reacția poate avea și caracter autocatalitic, permițînd activarea tripsinei și în absența altor sisteme enzimatice, prin scindarea unei hexapeptide de la capătul *N*-terminal. Este o endopeptidă (deci o e. care scindează exclusiv legăturile CO—NH situate în interiorul unui lanț peptidic). Acțiunea sa catalitică se extinde și asupra legăturilor amidice sau esterice dacă acestea sînt formate de un aminoacid bazic ca arginina sau lisina, și gruparea NH_2 a altui aminoacid sau gruparea OH a unui alcool. Centrul său activ a fost studiat prin multe metode, inclusiv legarea ireversibilă de un analog de substrat și anume toluen-sulfonil-L-lizin-clormetilcetona (TLCK), stabilindu-se faptul că tripsina este o e. serinică, deci centrul activ reprezintă o secvență polipeptidică avînd drept punct central un rest de serină: ...Cys--Gln-Gly-Asp-SER-Gly-Gly-Pro-Val-Val.... Se consideră că în procesul catalitic (la care mai participă și histidina din poziția 46) actul esențial din punct de vedere chimic îl constituie atacul nucleofil al hidroxilului serinic asupra legăturii amidice (sau esterice), cu formarea unui acil-derivat al e. care hidrolizează apoi foarte ușor cu apa, regenerînd centrul activ. Tripsina se folosește de obicei sub forma amestecului cu celelalte e. principale din sucul pancreatic (chimotripsina, amilaza și lipaza) în extracte de pancreas. Preparatul farmaceutic (obținut de regulă din pancreas de porc degresat) acționează ca substituient al secrețiilor digestive. În țara noastră se realizează pe această bază medicamentele Panzcebil și Triferment. Specialitatea Tripsină liofilizată conține e. pură și se utilizează în tratarea plăgilor și ulcerelor necrotice întrucît curăță coagulii și țesutul necrozat. Dozarea e. se face prin mai multe metode, cea mai generală fiind bazată pe reacția diuretului. Activitatea proteolitică a tripsinei din extractul de pancreas de uz industrial se folosește în industria pielăriei în procesul de tanare și în industria detergenților; b) chimotripsina (E.C. 3.4.21.1) apare în sucul pancreatic sub forma unui zimogen (chimotripsinogenul A și B) care este activat în intestin prin scindarea de către tripsină a unor legături peptidice (după un rest de Arg sau Lys, potrivit specificului acestei e.). Se formează mai multe specii active care însă potrivit definiției oficiale nu sînt *izo*-e. Ca și tripsina, chimotripsina este o endopeptidază serinică, centrul său activ avînd secvența ...Cys-Met-Gly-Asp--SER-Gly-Gly-Pro-Leu-Val..., și fiind asistat de histidina din poziția 57 și acidul aspartic din 102. Chimotripsina are o sferă de acțiune mai largă, scindînd lanțurile peptidice la nivelul Tyr, Trp, Ileu, și Leu, precum și legături esterice la care participă acești aminoacizi; c) trombina (E.C. 3.4.21.5) se formează din protrombină, are o activitate mult mai specifică, scindează la nivelul Arg și rolul său principal constă în hidroliza fibrinogenului la fibrină; d) kininogenina (kallicreina, E.C. 3.4.21.8) este o grupă de e. care pune în libertate bradikinina și kallidina (nona- respectiv decapeptide cu acțiune extrem de puternică în procesele inflamatorii și vasodilatatorii); este un component al medicamentului românesc Vadirein; e) papaina (E.C. 3.4.22.2) din sucul plantei sud-americane *Carica papaya* precum și catepsina (E.C. 3.4.22.1) din țesuturile vertebratelor fac parte dintre proteinazele tiolice, scindează mai ales legăturile Arg, Lys, Phe și reprezintă probabil amestecuri de endo- și exopeptidaze (acestea din urmă scindînd numai legături peptidice de la capătul catenei, eliberînd aminoacizi individuali). Papaina se obține în cantități relativ mari din sucul de papaia și se utilizează la obținerea fermentativă a peptonelor din carne sau cazeină pentru medii nutritive, la fragezirea artificială a cărnii, la limpezirea berii (prin răcire separă urme de substanțe proteice care trebuie îndepărtate), în industria detergenților, textilelor etc. În medicina veterinară și umană se folosește ca ajutător al digestiei precum și în combaterea unor paraziți, eliminarea țesuturilor necrozate etc. Se dozează urmărind titrimetric hidroliza gelatinei; f) pepsina (E.C

3.4.23.1) face parte din grupul proteazelor acide şi este secretată de mucoasa stomacală în forma inactivă de pepsinogen. Activarea se datorează mediului acid, ionii H_3O^+ producînd scindarea unei polipeptide cu 20 resturi de aminoacizi şi cu masa moleculară 3242 D care constituie în acelaşi timp un inhibitor natural al pepsinei. Concomitent se formează încă 5 peptide mai mici, masa totală a fragmentului scindat fiind de cca 4000 D. Activarea are şi un caracter autocatalitic. Pepsina este tot o endopepsidază; se scindează preferenţial legăturile la nivelul Phe şi Leu, în special dacă acestea sînt urmate de aminoacizi dicarboxilici. Activitatea sa este complet oprită în mediu slab bazic, *p*H 8, din intestin şi duoden, unde digestia este controlată de alte e. Pepsina se izolează din mucoasa stomacală a multor vertebrate; fiind o desmo-e. este necesară autoliza sau scindarea cu HCl pentru a o face extractabilă. Activitatea se dozează în preparate tehnice pe baza hidrolizei albuşului de ou, un gram de preparat digerînd 34 g proteine într-o oră la *p*H 1,5...3 şi 37°C. Activează în mod deosebit digestia proteinelor din lapte, fapt ce prezintă importanţă în pediatrie. Intră împreună cu clorhidratul acidului glutamic în compoziţia medicamentului românesc Acidopeps; g) colagenaza (E.C. 3.4.24.3) este o metaloproteidă care scindează porţiunea spiralată a colagenului; h) rennina (E.C. 3.4.23.4), cunoscută în nomenclatura mai veche ca labferment, scindează caseina, producînd coagularea laptelui. Are o structură analoagă pepsinei; este utilizată în industria brînzeturilor; i) carboxipeptidazele alcătuiesc un grup de e. (E.C. 3.4.12.1 — 4) izolate din pancreas şi este cel mai important reprezentant al e. cu activitate exopeptidazică, acţionînd la extremitatea *C*-terminală a lanţului proteic. În centrul activ rolul principal îl joacă un atom de Zn, a cărui îndepărtare duce la pierderea activităţii catalitice. Au fost izolate din pancreas, zimogenul corespunzător fiind activat de tripsină prin ruperea unei legături peptidice de la capătul *N*-terminal; j) aminopeptidazele (E.C. 3.4.11.1—10) execută operaţiuni similare la capătul *N*-terminal, cu excepţia dipeptidelor care sînt scindate de dipeptidaze; k) ureaza (E.C. 3.5.1.5) este o Ni-proteidă care transformă ureea în CO_2 şi NH_3; l) ATP-pirofosfataza (E.C. 3.6.1.8, ATPază) hidrolizează ATP la AMP şi pirofosfat, fiind una dintre principalele e. implicată în metabolismul energetic al celulei. *Liazele* rupînd legături C—C, C—O etc. şi introducînd duble legături în moleculă se deosebesc de celelalte e. prin aceea că reacţiile catalizate de ele au două substrate numai într-un sens, în sensul opus avînd doar un substrat. Exemple tipice sînt: a) piruvat decarboxilaza (E.C. 4.1.1.1.) care catalizează decarboxilarea α-cetoacizilor la aldehide; b) carbonat dehidrataza (E.C. 4.2.11.1), numită şi anhidraza carbonică, este o Zn-proteidă care accelerează descompunerea acidului carbonic în CO_2 şi H_2O; c) aspartat-amoniac-liaza (E.C. 4.3.1.1. aspartaza) catalizează reacţia L-aspartat $\rightleftharpoons$ fumarat + NH_3; d) DDT-declorinaza (E.C. 4.5.1.1.) scindează atomul de clor din radicalul triclormetil al DDT, împiedicîndu-i acţiunea insecticidă. *Izomerazele* pot modifica configuraţia la un atom de C secundar; de exemplu: a) alaninracemaza (E.C. 5.1.1.1) interconverteşte L- şi D-alanina; b) aldoză-1-epimeraza (E.C. 5.1.3.3, mutarotaza) accelerează mutarotaţia glucozei (α-D$\rightleftharpoons$β-D-glucoza), respectiv pot acţiona asupra distribuţiei izomerilor *cis-trans*, de exemplu; c) retinal izomeraza (E.C. 5.2.1.3) joacă un rol important în formarea imaginii pe retină; d) glucozofosfat izomeraza (E.C.5.3.1.9, fosfohexomutaza) interconverteşte D-glucozo-6-fosfatul şi D-fructozo-6-fosfatul; e) fenilpiruvat tautomeraza (E.C. 5.3.2.1) acţionează asupra echilibrului ceto-enolic al substratului; f) albumin-disulfid-izomeraza (E.C. 5.3.4.1, „S-S-rearrangease") deplasează punţile S—S în albumine. *Ligazele* (sintetazele) catalizează formarea de noi legături; cele care formează legături C—O cuprind grupul celor 21 de e. (E.C. 6.1.1.1—21) care asigură legarea aminoacizilor de ARN de transfer; legăturile acil-S sînt exemplificate de acetil-CoA-sintetaza (E.C. 6.2.1.1), „e. activatoare de acetil" care leagă acetilul de coenzima A.

EOSINĂ (tetrabromofluoresceină), $C_{20}H_8Br_4O_5$, masa mol. 647,90, ace roşii din acid acetic glacial, p.t. 295°C, insolubilă în apă, solubilă în etanol şi în baze, greu solubilă în



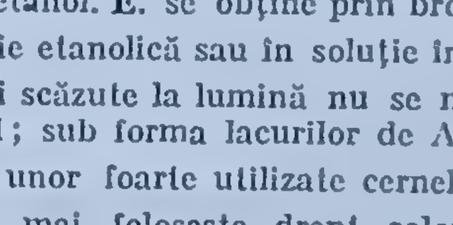
Eosină



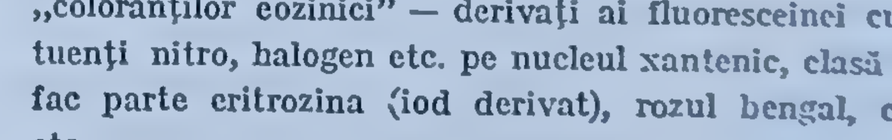
Sarea de sodiu a eosinei („eosină solubilă")

solvenţi organici. Prezintă o fluorescenţă verde. Sarea de sodiu, „e. solubilă", $C_{20}H_6Br_4O_4Na_2$, pulbere roşie greu solubilă în apă şi etanol. E. se obţine prin bromurarea fluoresceinei în suspensie etanolică sau în soluţie în acid acetic. Datorită rezistenţei scăzute la lumină nu se mai utilizează drept colorant textil; sub forma lacurilor de Al, Pb sau Sn intră în compoziţia unor foarte utilizate cerneluri roşii şi produse cosmetice. Se mai foloseşte drept colorant de avertizare pentru substanţe toxice şi ca adaos în anumite emulsii fotografice. E. este cel mai cunoscut reprezentant al clasei „coloranţilor eozinici" — derivaţi ai fluoresceinei cu substituenţi nitro, halogen etc. pe nucleul xantenic, clasă din care fac parte eritrozina (iod derivat), rozul bengal, cianozina etc.

EPIBROMHIDRINĂ (γ-bromopropenoxid), $CH_2—CH=CH_2Br$, obţinută de către Berthelot şi Lucas (1856) prin tratarea 1,3-dibromopropan-2-olului cu hidroxid de potasiu sau cu hidroxid de calciu. Dibromopropanolul, la rîndul său, a fost obţinut din glicerină, prin tratare cu tribromură de fosfor:



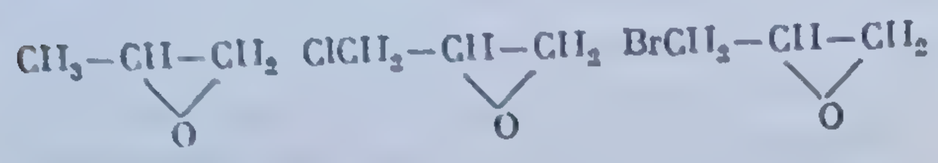
(1)



(2)

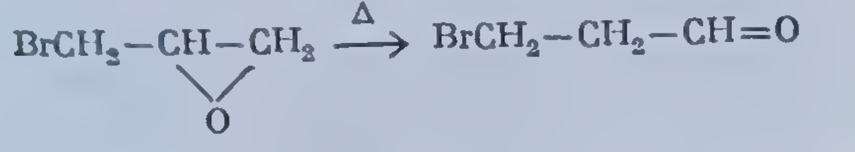
Atît reacţia (1) cît şi reacţia (2) duc şi la formarea de alţi produşi, ceea ce a determinat ca e. să fie mai puţin studiată decît epiclorhidrina, deşi faţă de aceasta prezintă o reactivitate mai mare. E. este un lichid relativ uşor volatil, atomul de

brom introdus în molecula propilenoxidului creşcînd cu cca 100°C punctul de fierbere al acestuia din urmă:



P.f. (760 mm) 35°C 118—119°C 138—140°C

Ca şi propilenoxidul şi epiclorhidrina, posedă un atom chiral, putînd exista sub forma a doi enantiomeri. E. se descompune uşor termic în acroleină, prin reacţiile (3) şi (4):



Propilenoxidul la temperaturi mult mai ridicate decît în procesul (3) se transformă în propionaldehidă şi acetonă.

EPICLORHIDRINĂ (3-cloro-1,2-propenoxid; 1-cloro-2,3-epoxipropan) $CH_2-CH-CH_2Cl$ (O), lichid incolor, mobil, cu miros caracteristic asemănător cloroformului. Din cauza prezenţei în moleculă a atomului de clor şi a grupei epoxi, e. poate produce o largă varietate de reacţii chimice cu diverse tipuri de compuşi, ca de exemplu: monoalcooli (R—OH), acizi organici (R—COOH), aldehide (R—CHO), amine (R—HNH), reactanţi Grignard (RMgBr), apă, acid clorhidric ş.a. Grupa epoxi este aceea care determină caracterul reactiv al e., însă şi atomul de clor reacţionează cu aminele, amidele şi sărurile acizilor ca şi fenolaţii şi alcoolaţii.

Proprietăţi fizice. Masa mol. = 92,53; greutatea specifică la 20°C = 1,1761 g/cm³, $\Delta gr.sp/\Delta t$ între 20 şi 30°C = 0,00102 pe grad; punctul de fierbere la 760 mm Hg = 116,07°C, presiunea de vapori şi greutatea specifică funcţie de temperatură sînt date în fig. 1. Punctul de congelare = — 57,1°C; temperatura de inflamabilitate = 28°C, (metoda ASTM D 1310, tcc), indicele de refracţie la 20°C = 1,4359 ($\Delta n_D/\Delta t$ de la 20 la 30°C = 0,00036/°C; viscozitatea la 25°C = 1,06 cP şi la 100°C = 0,46 cP; tensiunea superficială la 25°C = 36,36 dyne/cm şi la 100°C = 26,16 dyne/cm; căldura de formare, ΔH la 25°C = — 35,6 kcal/mol; căldura latentă de evaporare la 760 mm Hg = 93,5 cal/g.; căldura de ardere la 20°C. = = 18,943 kJ/g; limitele de explozie în aer 2,3 — 34,4% vol., temperatura de autoaprindere = 416°C; solubilitatea în apă la 20°C = 6,58 g/100 g apă şi a apei în e. = 1,47 g/100 g e. miscibilă în orice proporţie în acetonă, benzen, tetraclorură de carbon, eter etilic, *n*-heptan şi metanol. Formează amestecuri azeotrope cu: apa, P_f = 88°C, 75% e., izobutanolul, P_f = 105°C, 40% e., toluen, P_f = 108°C, 20% e., alcool izoamilic, P_f = 115°C, 81% e.

Procedee de fabricaţie. Industrial, e. se produce din propenă şi clor, via clorură de alil. Se cunosc şi alte procedee de fabricare a e., prin oxidarea clorurii de alil cu peroxizi, ca de exemplu acid peracetic sau perpropanoic, apă oxigenată ş.a., dar nu au fost aplicate industrial. Un alt procedeu porneşte de la acroleină, care este clorurată la 2,3-dicloropropionaldehidă. Prin reducerea acesteia cu alcool butilic secundar, folosind catalizator *sec*-butoxid de aluminiu, se obţine β, γ-diclorhidrina, care prin dehidroclorurare cu $Ca(OH)_2$ formează e. Prin clorurarea substitutivă a propenei, la temperaturi de 450...500°C se obţine clorură de alil şi acid clorhidric, conform reacţiei:

$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH=CH_2 \quad -26{,}7 \text{ kcal.}$$

Reacţia are loc în fază omogenă gazoasă, căldura de reacţie nefiind suficientă pentru autosusţinerea reacţiei de clorurare, propena uscată pe site moleculare este preîncălzită la 350... ...400°C înainte de intrarea în reactor (fig. 2). În reactor, propena şi clorul, bine amestecate, în raport de (3,5—5): 1, reacţionează la temperaturi în jurul a 500°C, producînd clorură de alil, monocloruri saturate şi nesaturate, dicloruri nesaturate şi acid clorhidric. Clorul reacţionează complet, iar în amestecul sus-menţionat se găseşte şi propena nereacţionată. Pentru a menţine echilibrul de la temperatura de reacţie, gazele se răcesc brusc prin stropire directă cu produse diclorurate. Prin acest quench se ajunge la temperaturi ale gazelor de 50...100°C. Condensatul se separă de cocs, se răceşte şi se recirculă la quench iar gazele la ieşirea din reactor conţin 70% propenă, 25% clorură de alil, restul fiind dicloropropan şi dicloropropenă. Acestea alimentează coloana de prefracţionare (10), propena şi acidul clorhidric fiind pro-

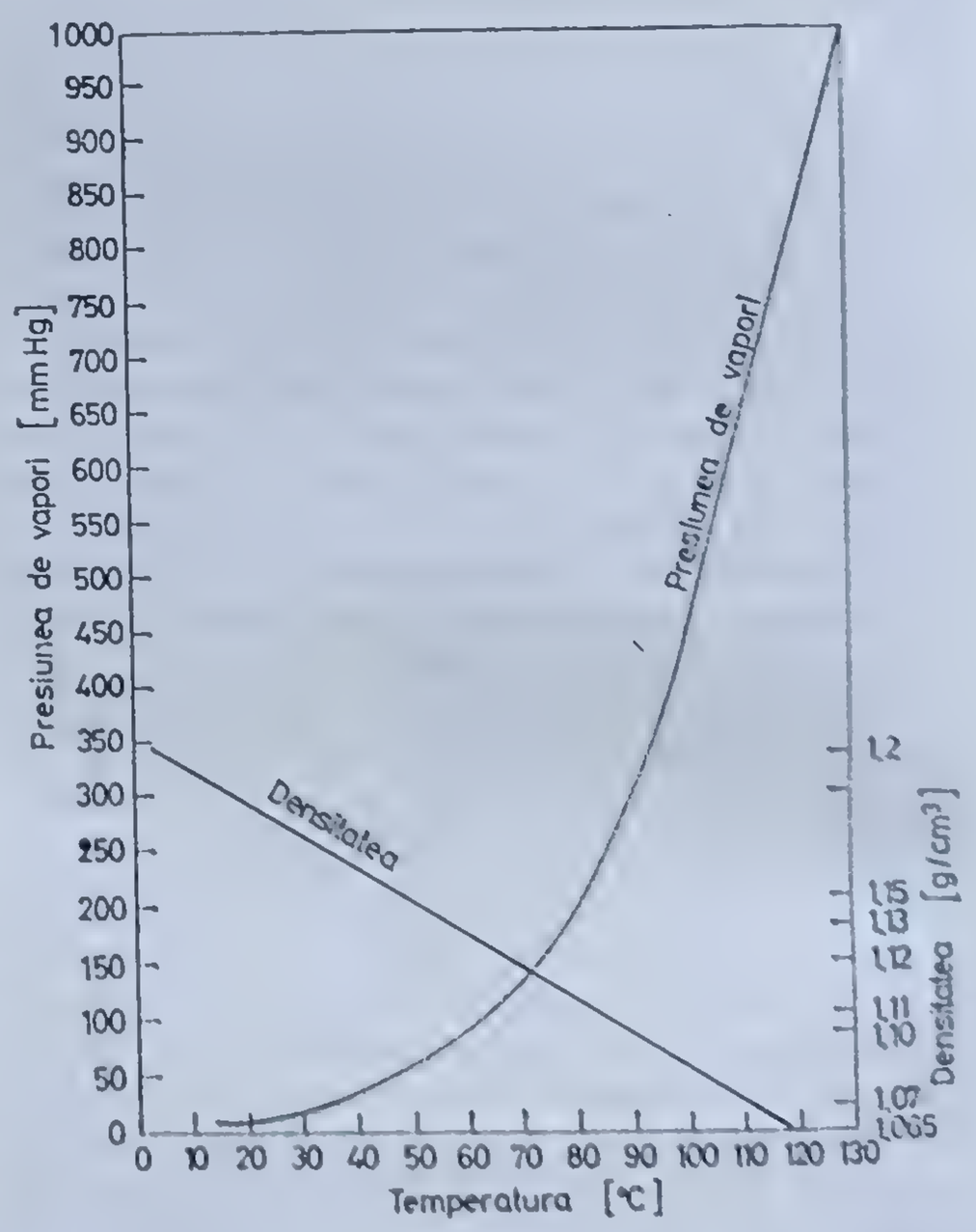


Fig. 1. Variaţia presiunii de vapori şi a densităţii epiclorhidrinei cu temperatura.

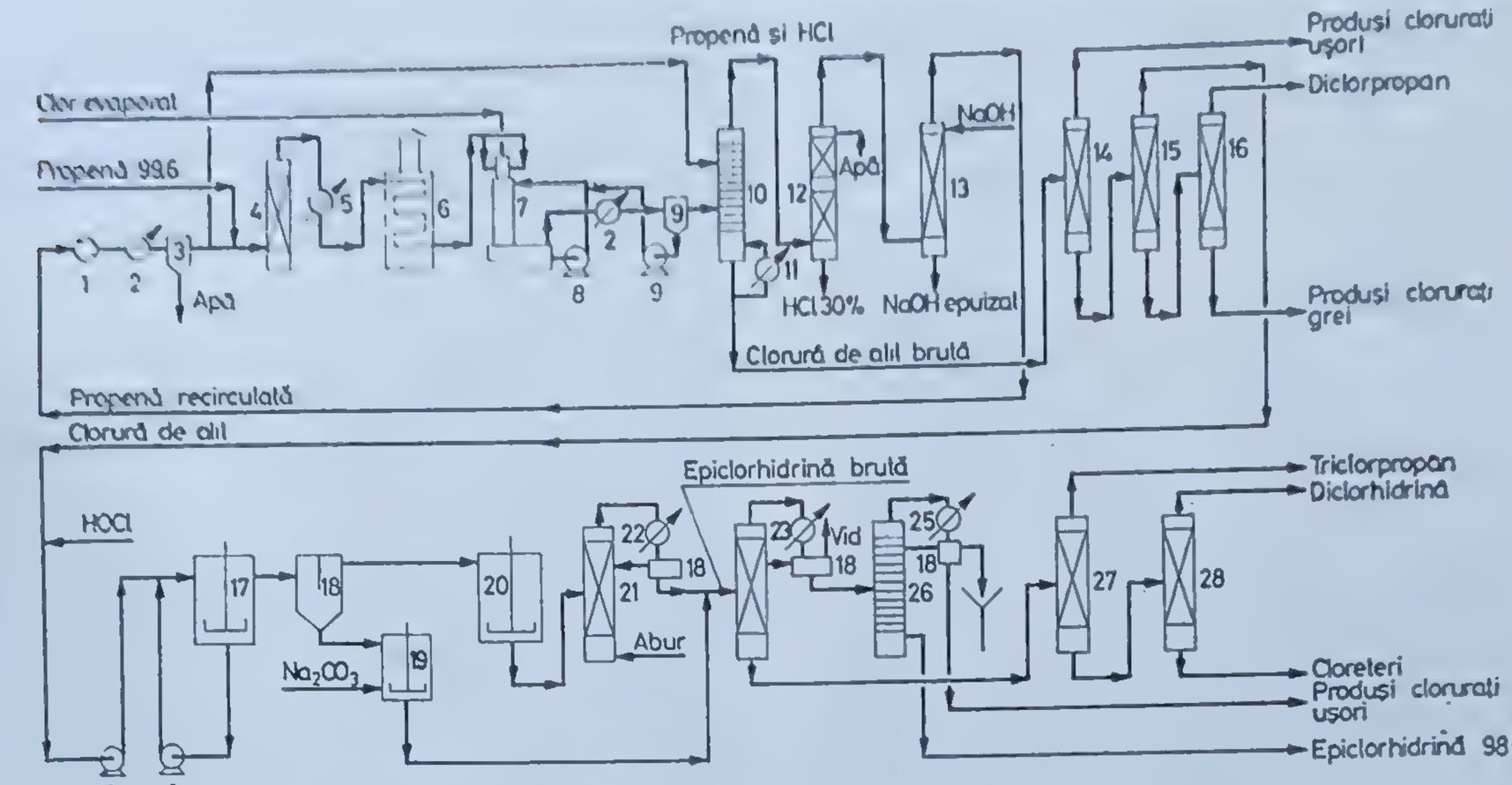


Fig. 2. Schema tehnologică simplificată a instalației de fabricare a epiclorhidrinei din clor și propenă, via clorură de alil :

1 — compresor pentru propenă recirculată ; 2 — răcitor ; 3 — separator de apă ; 4 — uscător cu site moleculare ; 5 — evaporator propenă ; 6 — preîncălzitor propenă ; 7 — reactor pentru clorurarea propenei la clorură de alil ; 8,9 — pompe pentru produși clorurați lichizi, cu care se face răcirea bruscă a gazelor de reacție ; 10 — coloană de prefracționare ; 11 — fierbătorul coloanei de prefracționare ; 12 — coloane de absorbție a acidului clorhidric în apă ; 13—coloană de spălare a propenei cu hidroxid de sodiu ; 14, 15, 16 — coloane de separare a clorurii de alil 97% ; 17 — reactor de clorhidrinare ; 18—separator de faze ; 19, 20 — reactoare de dehidroclorurare ; 21 — coloană de distilare ; 22, 24 — condensatoare-răcitoare ; 23 — coloană de separare produse grele ; 26 — coloană de separare produse ușoare și epiclorhidrină ; 27 — coloană de separare tricloropropan ; 28 — coloană de separare diclorhidrine.

duși de vîrf iar produsul de blaz, clorura de alil brută. Acidul clorhidric din propenă se absoarbe în două turnuri de absorbție obținîndu-se o soluție de peste 30% gr. acid clorhidric, propena este spălată cu sodă pentru îndepărtarea urmelor de acid, comprimată, răcită și lichefiată, amestecată cu propenă proaspătă, uscată pe site moleculare, evaporată (cu recuperarea frigului) și preîncălzită în preîncălzitorul (6). Clorura de alil brută este separată de produșii clorurați ușori și grei, ajungînd la o concentrație de 97%. Clorura de alil este amestecată apoi cu acid hipocloros, în raport molar de 1:1 și la 30...55°C se obține α,β-, și α,γ-diclorhidrinele după reacția :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HOCl \rightarrow CH_2OH{-}CHCl{-}CH_2Cl +$$

$$+ CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl$$

și în paralel se formează 1,2,3-tricloropropan. Diclorhidrinele, prin dehidroclorurare cu hidroxid de calciu sau de sodiu, trec în e., la temperaturi de 60...100°C. Produsul se antrenează cu vapori de apă, obținîndu-se un azeotrop cu punct de fierbere de 88°C și o concentrație de 75% e. La temperatura ambiantă, azeotropul se separă într-o fracție de 98% e. care se fracționează în vid pentru a separa diclorhidrinele nereacționate și o fază apoasă cu cca 7% e. care se recirculă ca reflux. Pentru producerea unei tone de e. se consumă cca 810 kg propenă 99% și 2300 kg clor evaporat.

Depozitare, transport, manipulare. E. este depozitată în mod uzual în echipamente din oțel carbon. Se folosesc și rezervoare din oțel carbon bachelitat sau din oțel inoxidabil, ținînd seama că e. poate să-și schimbe culoarea, dacă în rezervoarele din oțel carbon se depășește o durată de depozitare de 12 luni. În general, cheltuiala suplimentară pentru aceste rezervoare mai scumpe nu se justifică. Cuprul și aliajele sale, plumbul și aliajele sale și aluminiul sînt excluse ca materiale care să vină în contact cu e. Este de asemenea preferabil să se depoziteze e. sub pernă de azot. Dacă acesta lipsește, se poate depozita și sub pernă de aer, cu opritor de flăcări pe aerisiri și verificarea periodică a acestuia împotriva depunerilor de polimeri. Nu este necesară încălzirea exterioară a rezervoarelor de depozitare. E. fiind susceptibilă de polimerizare în prezența unor catalizatori ca : alcaliile, acizii, clorurile metalice, acestea trebuiesc excluse din sistem. Transportul se poate face cu cisternă de cale ferată, cu autocisterne și în butoaie de cca 200 kg. Cisterna de cale ferată este construită din oțel carbon, calculată la presiunea de 2,5 bar, echipată la partea superioară cu o conductă cu ventil de $Dn = 50$ mm, pentru încărcare-descărcare, o conductă cu ventil de $Dn = 25$ mm pentru aerisire și presurizare cu azot la descărcare, un ventil la partea inferioară și unul interior deasupra lui, manevrabil din partea superioară a cisternei, și o supapă de siguranță. Din cauza toxicității e., personalul care face manevrele de încărcare-descărcare trebuie să aibă echipament de protecție adecvat (mască de siguranță, cască, mănuși și cizme de cauciuc). Aceleași dotări sînt necesare și la transportul cu autocisterna. E. se transportă și în butoaie de tablă, care se așază în depozit astfel încît manipularea lor să nu necesite manevre suplimentare pentru a le scoate. E. se golește din butoaie prin sifonare sau printr-o țeavă introdusă în butoi prin gura de încărcare și legată la o pompă sau la un rezevor conectat la vid.

Proprietăți toxice. E. este un produs chimic deosebit de toxic, care, dacă este inhalată sau înghițită, poate produce moarte. Contactul pielii cu e. provoacă arsuri serioase dacă

este prelungit, iar vaporii în contact cu pielea produc iritații. În afară de aceasta, e. este absorbită repede prin pielea intactă, în cantități toxice. Oricum, este sigur că cele mai multe accidente, asociate cu manipularea și folosirea e. provin din contactul cu pielea. Din această cauză este obligatorie purtarea unui echipament adecvat pentru a evita contactul e. cu pielea sau cu îmbrăcămintea. Este necesar să se evite încălțămintea din piele, să se folosească cizme și mănuși din cauciuc. După folosire, echipamentul trebuie spălat bine cu apă și săpun, și schimbat zilnic. Dacă totuși a existat contact între e. și piele, este necesară o spălare cu multă apă și cu săpun timp de minimum 15 minute, să se îndepărteze hainele, iar articolele din piele contaminate (curele, mănuși, încălțăminte, curele de ceas) să se arunce. Vaporii concentrați de e. inhalați sînt foarte toxici și omoară rapid după o scurtă expunere. La 25°C presiunea de vapori a e. este de 17 mm Hg. Atmosfera saturată cu vapori de e. la 25°C poate conține 22 000 ppm, atmosferă care provoacă moartea șoarecilor în 6 minute. Concentrații de e. de 250 ppm permit supraviețuirea după 4 h de expunere, dar concentrațiile de 500 ppm omoară orice animal în 2 h. Concentrații de e. de 40 ppm produc iritații în git în mai puțin de 2 h de expunere. Experiențele indică concentrații de maximum 20 ppm care produc arsuri trecătoare la ochi și la nas după o oră. Din această cauză se recomandă ca să nu se depășească 2 ppm (CMA = 2,5 ppm) în mediul de lucru, și să existe o ventilație corespunzătoare. Intoxicațiile cu e. dau vomitări, convulsii, diureze, creșterea pulsului, descreșterea volumului respirator și încet și progresiv descrește și tensiunea arterială. Asupra ochilor epiclorhidrina concentrată produce iritarea și atacarea reversibilă a corneii. Contactul cu e. diluată, ca și vaporii produc iritații foarte grave. Ca prim ajutor se spală ochiul cu apă minim 15 min.

Utilizări

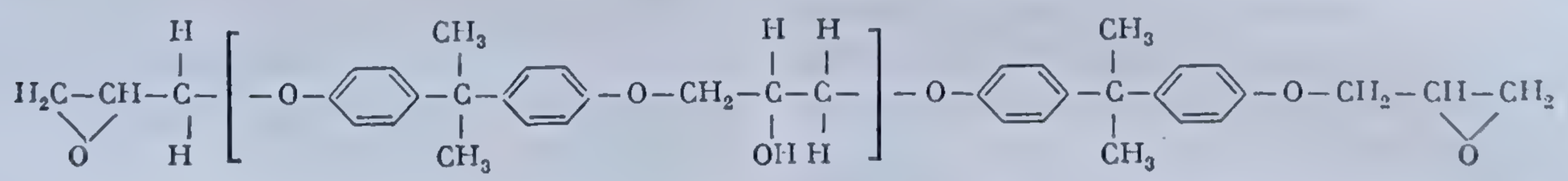
Cea mai largă utilizare a e. rămîne la fabricarea rășinilor epoxidice, ca de exemplu prin reacția cu bisfenolul, care este rășina de bază și care poate fi reprezentată ca :

E. se mai folosește pentru cerneluri, coloranți, în industria hîrtiei, la îmbunătățirea calității asfaltului, la inhibitori de coroziune, la fabricarea poliuretanilor rezistenți la foc, preparate pentru limpezirea și condiționarea părului, izolanți pentru stîlcele de polietilenă, la fabricarea linoleumului și a cimenturilor de linoleum, aditiv de ungere, agent de coagulare a latexului etc. E. se folosește și în industria alimentară, fiind component al rășinilor schimbătoare de ioni întrebuințate la purificarea alimentelor și apei potabile. Alte rășini pe bază de e. se folosesc ca protecție pentru suprafețele care vin în contact cu alimentele și pentru articolele folosite pentru manipularea alimentelor.

Bibl. : Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology.* Ed. II, J. Wiley & Sons; Ullmans Enciclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. ; *Epiclorhydrin — The Versatile Intermediate*, DOW Chemical, Midland, Michigan ; * * * *Epichlorhydrine du Glycărol*, Solvay & Co. * * * *Epichlorhydrin*, Product Bulletin. Union Carbide Corporation, Chemicals Division, 270 Park Avenue, New York, Dec. 1964 ; Măcriș, V., *Ingineria derivaților etilenei și propilenei.* vol. II, Ed. Tehnică, 1987.

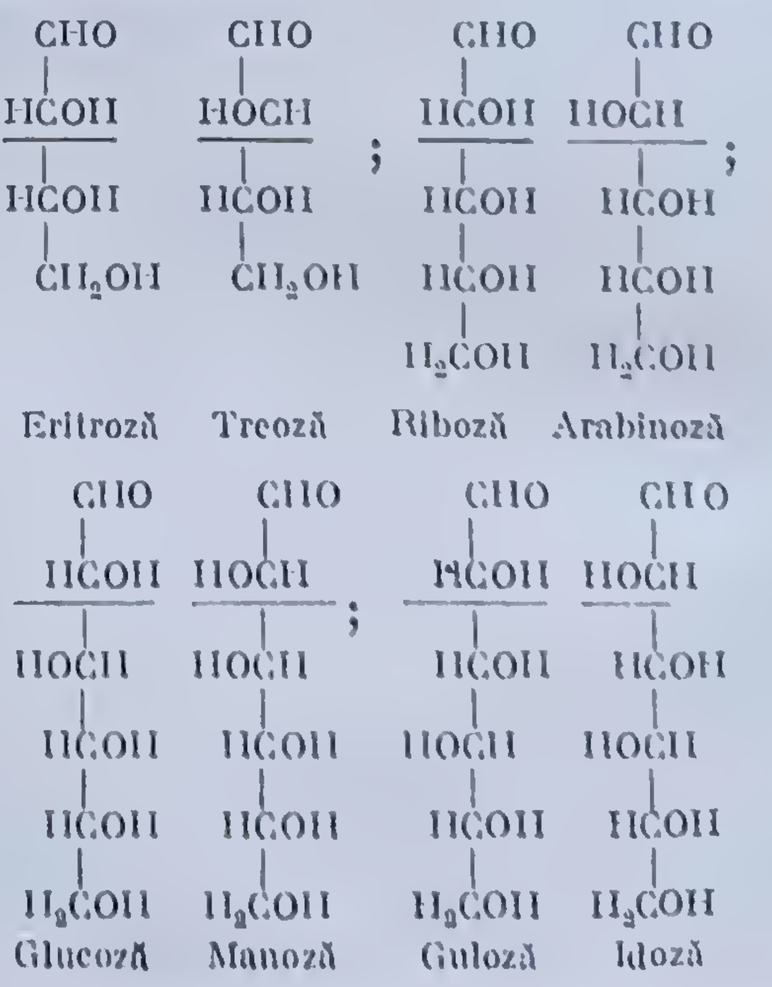
EPIMERI, stereoizomeri (izomeri optici) cu două sau mai multe centre de chiralitate, care diferă prin configurația unui singur astfel de centru.

Termenul de e. a fost introdus de E. Votocek (1911) și își are originea în chimia zaharurilor, în cadrul cărcia erau considerați e. acei izomeri ai ozelor care se diferențiază între ei prin configurația atomului de carbon C^2. Sînt astfel epimere



E. se folosește și la fabricarea glicerinei. În industria textilă e. se folosește pentru modificarea grupelor carboxilice din lînă, la fabricarea fibrelor polipropilenice colorate, rate la colorarea poliolefinelor, poliacrilonitrilului, PVC, alcoolului polivinilic ș.a. și pentru agenți antistatici ca și la diverși agenți de dispersie, emulsionare și spălare. Prin reacția e. cu etilendiamine sau cu omologi superiori ori cu amine terțiare, se fabrică rășinile schimbătoare de anioni, insolubile în apă. Prin condensarea e. cu polihidroxifenoli și sulfonare se pot fabrica rășini schimbătoare de cationi. E. este un solvent bun pentru acetatul de celuloză, colofoniu și gume esterice. Prin reacția e. cu alcoolii, alcoolații și sărurile de sodiu ale acizilor grași (stearic, oleic, palmitic, miristic) se pot fabrica plastifianți, solvenți pentru alimente și parfumarea tutunului ca și plastifianți pentru poliuretani. E. se folosește pentru distrugerea larvelor și ouălor diverselor insecte și ca agent de sterilizare sau inhibitor de creștere a bacteriilor. Prin condensarea e. cu poliamine și acizi grași, se obțin diverși agenți activi de suprafață. Prin polimerizarea e. cu oxid de etilenă, se formează un cauciuc polieteric cu rezistență bună la temperatură, la combustibili, ulei și ozon și cu rezilință ridicată și flexibilitate la temperatură joasă. Acest tip de cauciuc se folosește la garnituri și la etanșări, în aviație, la acoperirea cablelor și a sîrmei, la adezivi, acoperirea produselor din cauciuc și la piese energoabsorbante.

perechile de aldoze : eritroză-treoză, riboză-arabinoză, glucoză-manoză, guloză-idoză etc



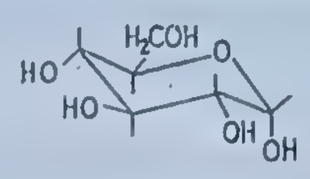
Noţiunea de *epimerie*, respectiv termenul de e. a fost extins apoi pentru toţi diastereoizomerii care se diferenţiază între ei prin configuraţia unui singur centru de chiralitate. E. reprezintă aşadar cazuri particulare de diastereoizomeri. În tabelul 1 este prezentat cazul general al izomerilor unui compus organic posedînd trei atomi de carbon asimetrici (centre de chiralitate) cu toate configuraţiile posibile (cei $2^3 = 8$ izomeri optici).

Tabelul 1

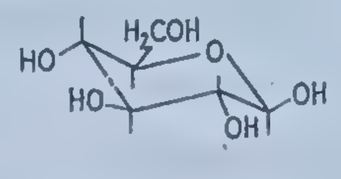
Izomerii optici ai unei substanţe organice care conţine trei centre de chiralitate

Carbon asimetric	Configuraţia atomilor de carbon ai izomerilor							
$*C^1$	R	S	S	R	R	S	R	S
$*C^2$	R	S	R	S	S	R	R	S
$*C^3$	R	S	R	S	R	S	S	R
Izomer	*1* a	*1* b	*2* a	*2* b	*3* a	*3* b	*4* a	*4* b

Toţi izomerii optici care nu sînt perechi de enantiomeri reprezintă diastereoizomeri, dintre care sînt e. perechile ; 1a/2a, 1a/3a, 1a/4a şi 1b/2b, 1b/3b şi 1b/4b. Un caz particular de e. este cel reprezentat de izomerii α şi β ai aldozelor sau cetozelor în forma lor semi(a)cetalică. Aceştia poartă denumirea de *anomeri*, exemplificaţi prin cazul concret al α- şi β-D-glucopiranozei :

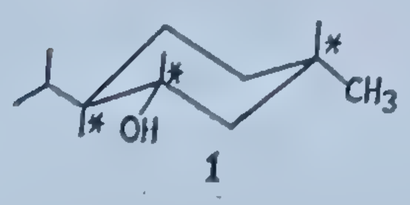


α–D–glucopiranoză (anomer α)

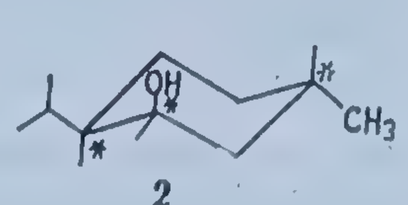


β–D–glucopiranoză (anomer β)

În cazul e. care conţin în moleculă cicluri hexaatomice, stabilitatea lor este în mare măsură determinată de orientarea ecuatorială sau axială a substituenţilor. Astfel, de exemplu, făcîndu-se referire la izomerii mentolilor, mentolul *1* cu toţi substituenţii în poziţie ecuatorială este mai stabil decît e. său neomentolul, 2.



1



2

Din acelaşi motiv şi β-colestanolul *3* (5-α-colestan-3-β-ol) este mai stabil decît epi-colestanolul *4* (5-α-colestan-3-α-ol). Realizîndu-se echilibrarea celor doi e. în mediu alcalin (1), se ajunge la o concentraţie de 90% e. ecuatorial :

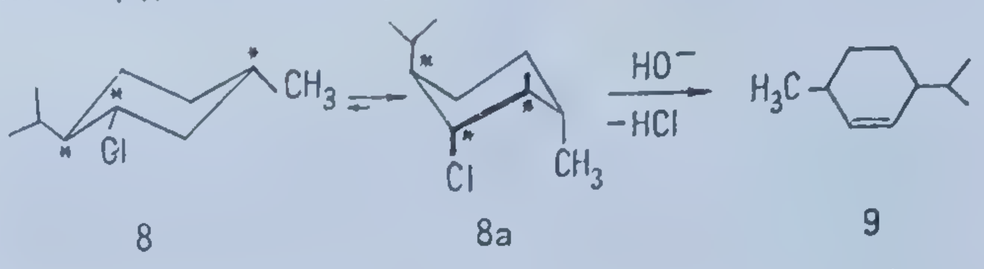
3 (90%)

4 (10%)

Structura spaţială a e. ciclici joacă un rol hotărîtor şi în legătură cu reactivitatea lor. Astfel, de exemplu, dehidroclorurarea clorurii de neomentil *5* (2) şi a e. său clorura de

5 6 (78%) 7 (22%) (2)

mentil *8* (3), are loc în mod diferit.



8 8a 9

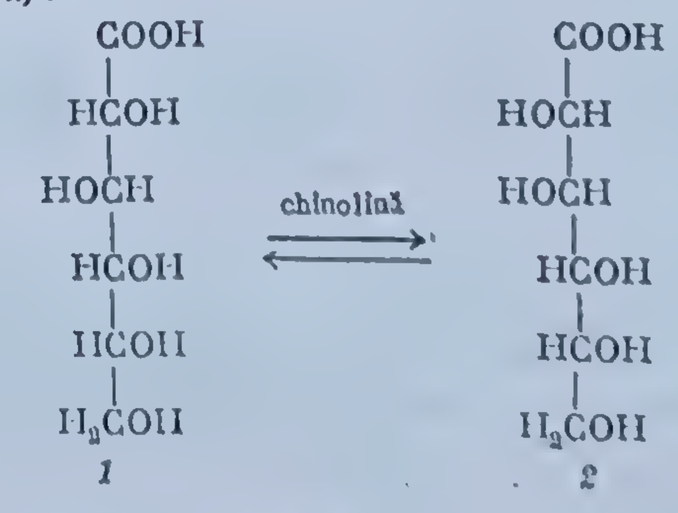
Clorura de neomentil **5**, cu o conformaţie stabilă favorabilă eliminării trans diaxiale a acidului clorhidric, formează ca produs principal 3-mentena, *6*, cu o viteză de aproape 200 ori mai mare decît viteza reacţiei de dehidroclorurare a clorurii de mentil, *8*, care generează doar 2-mentena, *9*. Faptul că în cazul clorurii de mentil reacţia nu poate avea loc decît de la conformerul mai puţin stabil *8a*, explică diferenţa de viteză şi faptul că nu se poate forma decît 2-mentena *9*.

V. *Anomeri, Diastereoizomeri, Epimerizare*

EPIMERIE, caz particular al diastereoizomeriei, caracterizat prin existenţa a doi diastereoizomeri care se diferenţiază între ei prin configuraţia diferită a unui singur centru de chiralitate din moleculă.

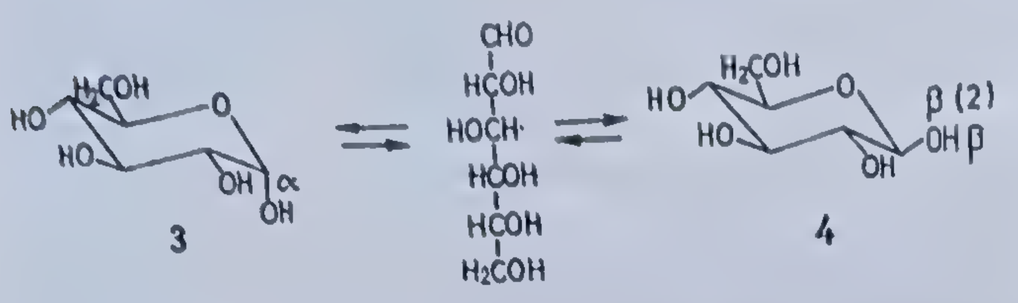
V. *Epimeri, Epimerizare*

EPIMERIZARE, schimbare a configuraţiei unui singur atom de carbon asimetric (centru de chiralitate) dintr-o moleculă care conţine cel puţin două centre de chiralitate. Configuraţia celorlalţi atomi de carbon se menţine neschimbată, astfel încît prin e. se ajunge de la un diastereoizomer la altul, epimerii fiind de fapt cazuri particulare de diastereoizomeri, care se diferenţiază doar prin configuraţia unui singur centru de chiralitate din moleculă. (Dacă molecula are un singur centru de chiralitate, are loc *racemizarea* în loc de e.) Exemple tipice de e. se întîlnesc în clasa glucidelor, în care termenul de e. a fost utilizat la început pentru a denumi o izomerizare care are ca rezultat schimbarea configuraţiei atomului C^2 din molecula unei oze sau al unui derivat al acesteia. Un exemplu cunoscut este cel semnalat încă de E. Fischer, care a observat e. (1) acidului gluconic *1* la acid manonic *2* prin încălzire cu chinolină (ulterior a fost folosită şi piridină) :

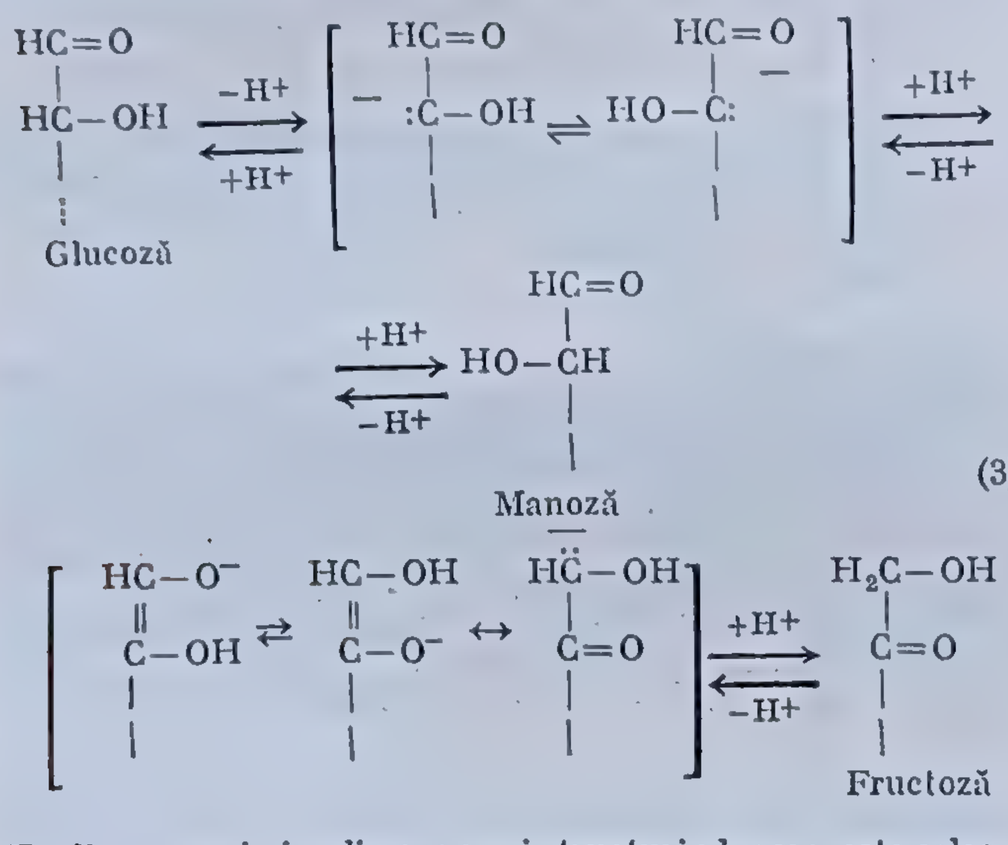


1 2 (1)

Tot o e. se petrece şi în cazul echilibrului care se stabileşte între α-D-glucopiranoză, *3*, şi β-D-glucopiranoză *4*, prin intermediul formei aldehidice (aciclice) a glucozei (2), în care atomul de carbon C^1 îşi pierde chiralitatea ca urmare a trecerii la hibridizarea sp^2:

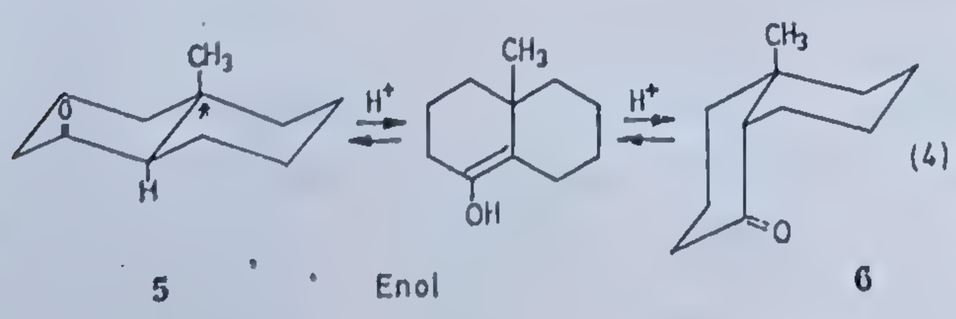


Semiacetalizarea intramoleculară a grupării aldehidice cu gruparea hidroxilică de la atomul C^5 poate avea loc în aşa fel încît hidroxilul glicozidic să apară în configuraţia α sau β, proporţia dintre cei doi *epimeri* (numiţi în acest caz particular *anomeri*) fiind determinată de stabilitatea lor termodinamică. E. este şi transpoziţia *de Bruyn — van Eckenstein*, care constă în stabilirea unui echilibru între glucoză (63,5%), manoză (2,5%) şi fructoză (31%), în prezenţa hidroxidului de calciu, la temperatura camerei. (Se formează şi 3 % compuşi neidentificaţi.) E. se realizează prin intermediul unui carbanion al aldozei, care poate fi formulat şi ca enol (3):



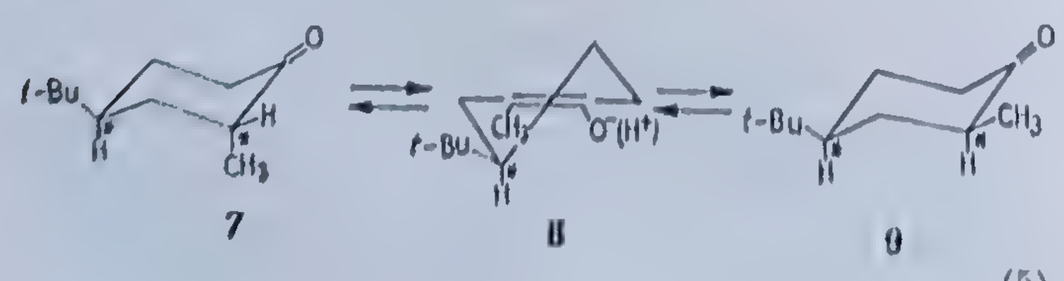
(3)

Enolizarea, prin implicarea unei structuri planare, este calea e. şi în cazul echilibrului (4), care se poate stabili între cetonele biciclice *5* şi *6*, în care apare scheletul *trans-* respectiv *cis*-decalinic:



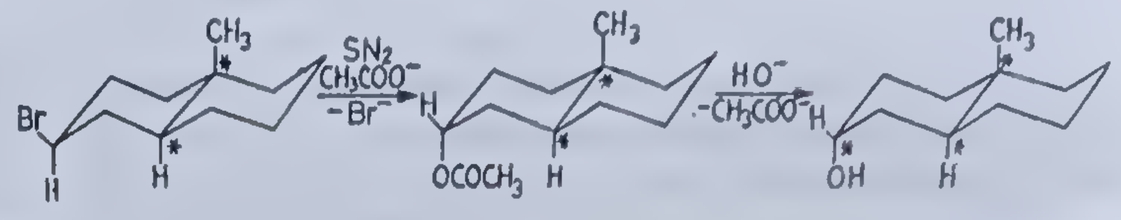
(4)

Tot prin intermediul enolizării, implicînd structura *8* cu hibridizare sp^2, se realizează şi echilibrarea ciclohexanonei substituite *7*, echilibrul stabilindu-se în favoarea e.*9* cu gruparea metil în poziţie ecuatorială (5):



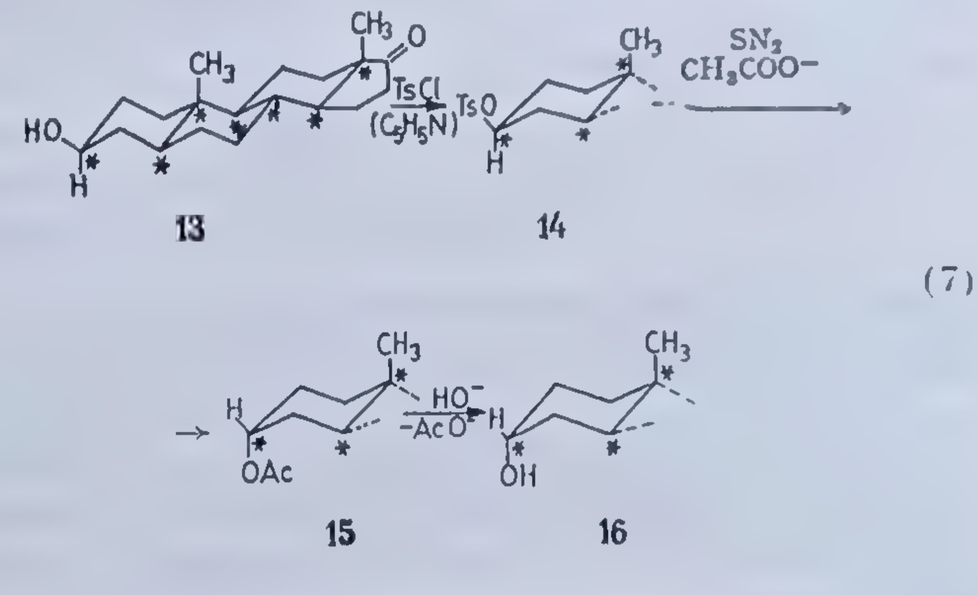
(5)

E. se poate realiza şi prin efectuarea unei substituţii nucleofile SN_2, care provoacă inversia configuraţiei unui singur atom de carbon asimetric (din cei puţin doi existenţi) din moleculă. Transformarea bromoderivatului decalinic *10* în hidroxiderivatul corespunzător *12* are loc prin intermediul esterului *11*, inversia petrecîndu-se în etapa substituţiei bromului cu gruparea acetat (6):



(6)

În mod similar se poate realiza şi inversia la atomul de C^3 al epiandrosteronei *13*, obţinîndu-se androsterona *16*, steroidă, în care gruparea hidroxilică din poziţia 3 îşi modifică orientarea din β în α, adică molecula suferă o e. (7). Transformarea are loc prin intermediul esterului tosilic *14* şi al esterului acetic *15*, care este apoi hidrolizat.



(7)

V. *Diastereoizomerie, Enolizare, Epimeri*

EPITAXIE, fenomen care exprimă legătura mutuală de orientare dintre două substanţe cristaline atunci cînd una dintre ele se depune (v. *Electrodepunerea şi dizolvarea metalelor, Galvanotehnică*) sau ia naştere pe cealaltă (v. *Coroziunea chimică*).

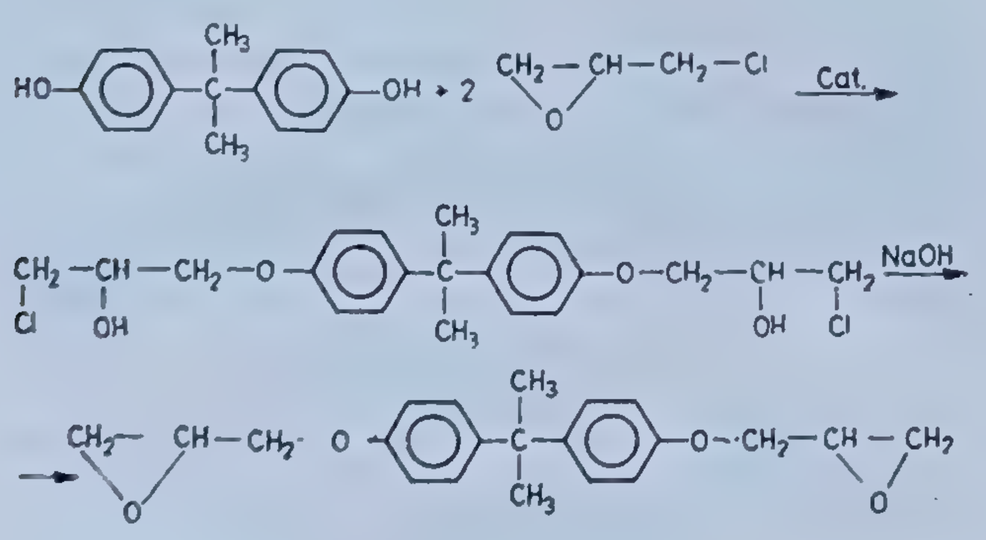
EPOXIACIZI, compuşi avînd în moleculă două tipuri de funcţiuni: un inel epoxidic (oxiranic) şi o grupă carboxil. E. apar ca intermediari în reacţia de condensare a aldehidelor şi cetonelor cu α-halogenoesteri, urmată de hidroliză şi decarboxilare, cunoscută sub numele de reacţia Darzens (v. *Darzens, reacţia~*). E. proveniţi din epoxidarea acizilor graşi nesaturaţi în amestec cu esterii lor sînt larg utilizaţi în calitate de plastifianţi şi stabilizatori ai maselor plastice. Sinteza acestor e. se realizează prin mai multe procedee, materia primă constituind-o amestecuri de acizi graşi nesaturaţi şi esteri ai acestora. O metodă de sinteză o constituie epoxidarea în sistem heterogen, drept agent de oxidare utilizîndu-se apa oxigenată în amestec cu acid acetic iar drept catalizator acid sulfuric. Reacţia are loc la temperaturi de 50—60°C, timp de 13—17h şi se poate efectua în prezenţa sau în absenţa unui solvent organic (benzen sau hexan). Un alt procedeu utilizează drept catalizator o răşină de tip polistirenic sulfonată, în proporţie de 10—15 % faţă de amestecul de acizi graşi nesaturaţi şi esteri ai acestora supus epoxidării. Agentul de oxidare, apa oxigenată şi acidul acetic se folosesc în cantităţi mai mici decît în primul procedeu menţionat, temperatura de reacţie este 60°C iar timpul de reacţie se reduce la 4 h. Răşina catalizator se separă uşor, prin decantare, din masa de reacţie, putînd fi reciclată de 6—8 ori. Se poate lucra şi cu cantităţi mai mici de răşină (2 % faţă de amestecul de acizi şi esteri graşi nesaturaţi) la temperaturi de

75...80°C, timp de 7—8 h. Procesul acesta decurge însă cu randamente mai mici. Compușii rezultați din reacție, după prelucrările uzuale, sînt utilizați la stabilizarea maselor plastice, în special cele de tip PVC.
V. *Epoxizi*

EPOXIDICE, RĂȘINI ~, compuși conținînd în moleculă două sau mai multe grupe epoxidice care prin reacție cu substanțe denumite întăritori sau prin polimerizare în prezență de catalizatori se transformă în compuși macromoleculari tridimensionați. Amestecul de compus epoxidic și întăritor constituie sistemul epoxidic. Este cunoscută o varietate foarte mare de sisteme epoxidice, diferind prin structura compusului epoxidic, a întăritorului sau a catalizatorului și prin natura materialelor introduse în scopul modificării caracteristicilor sistemului epoxidic, atît înainte cît și după întărire. Datorită unei neobișnuite versatilități, a îmbinării unor proprietăți mecanice și electrice superioare cu adezivitate și rezistență chimică înalte, rășinile epoxidice au multiple utilizări, în cele mai diverse domenii, ca lacuri și vopsele, adezivi, rășini de turnare și de încapsulare, stratificate, stabilizatori pentru polimeri. Ele pot fi clasificate în două grupe mari, cele care conțin gruparea glicidil $-CH_2-CH(O)-CH_2$, și cele cu structură alifatică, liniară sau ciclică, derivate de la olefine.

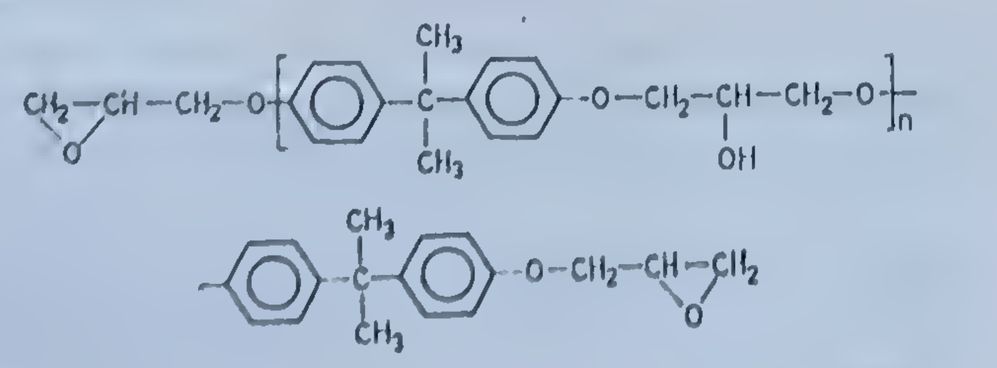
Obținere

Rășini conținînd grupa glicidil. Se obțin prin reacția epiclorhidrinei cu compuși conținînd hidrogen activ: fenoli, alcooli, amine, acizi carboxilici. Importanța tehnică cea mai mare o au rășinile epoxidice bifuncționale derivate de la 2,2-bis (4-hidroxifenil) propan (bisfenol A). În prezență de catalizatori: hidroxid de sodiu, săruri de amoniu cuaternar etc., epiclorhidrina reacționează cu OH fenolic din bisfenolul A, cu formarea clorhidrineterului. Închiderea ciclului epoxidic se realizează prin reacția clorhidrineterului cu hidroxid de sodiu obținîndu-se diglicidileterul bisfenolului A (2,2-bis-(4-glicidoxifenil-propanul):

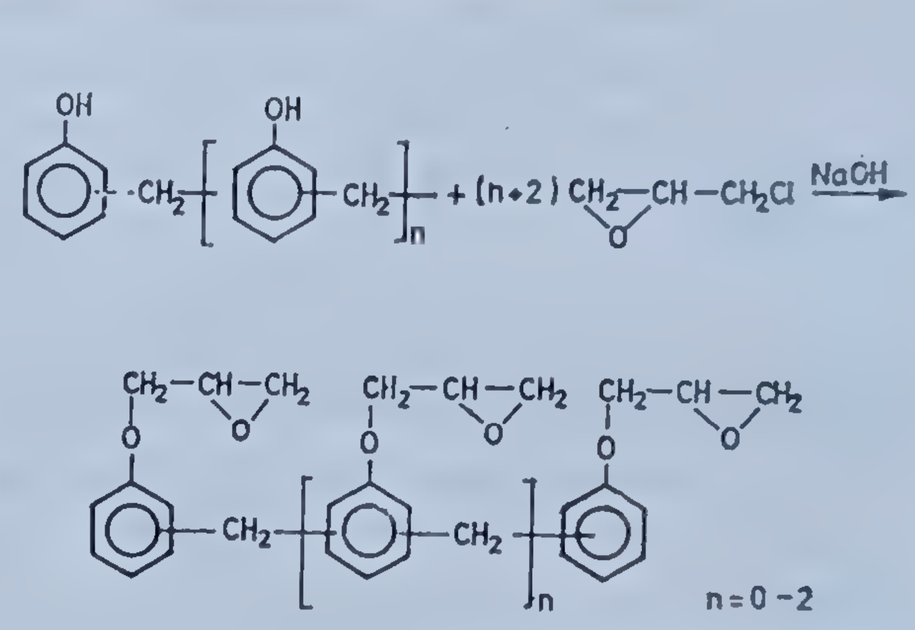


2,2-bis(4-glicidoxifenil)propan

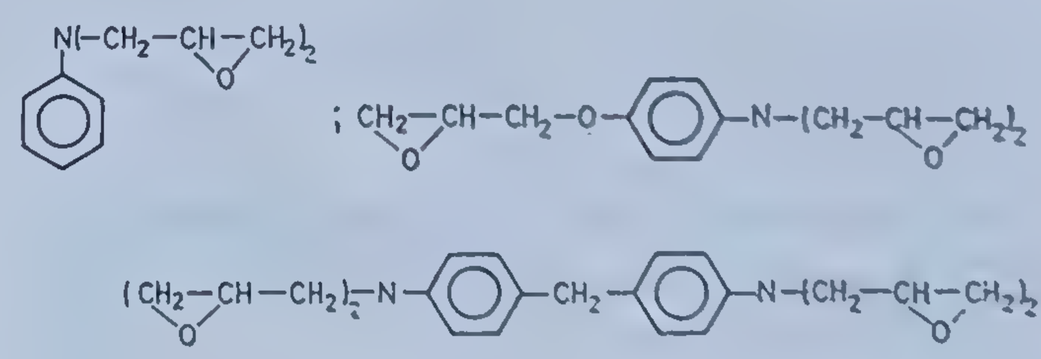
Prin repetarea reacției dintre rășina epoxidică formată, bisfenolul A, epiclorhidrină și NaOH, are loc creșterea lanțului macromolecular:



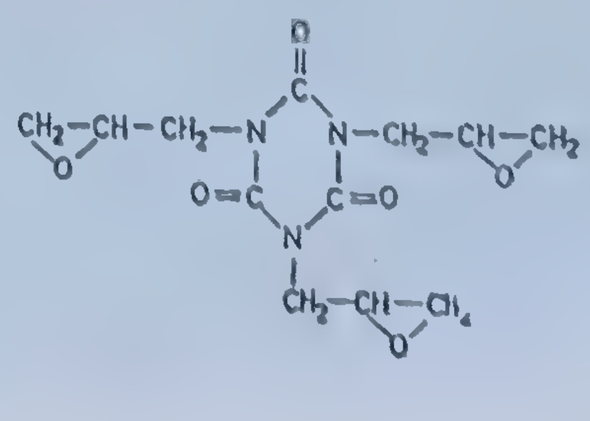
În funcție de raportul molar dintre epiclorhidrină și bisfenolul A și de condițiile de reacție se obțin rășini epoxidice cu masă mol. variind între 340 și 4000. Astfel, în prezența unui mare exces de epiclorhidrină, de 7—10 moli/mol bisfenol A, se sintetizează rășini epoxidice conținînd în proporție de peste 93% diglicidileterul bisfenolului A. Micșorînd excesul de epiclorhidrină, crește masa mol.: la un raport molar 1,1 epiclorhidrină/1 bisfenol A se obține rășina epoxidică cu masa mol. cca 4000, corespunzînd la un grad de polimerizare $n \simeq 12$. Un alt procedeu folosit frecvent pentru sinteza rășinilor epoxidice cu masă mol. mare se bazează pe reacția de adiție dintre o rășină epoxidică cu masă mol. mică și bisfenol A, catalizată de săruri de amoniu cuaternar, săruri de litiu etc. Înlocuind bisfenolul A cu rășini fenol- sau crezol-formaldehidice de tip novolac se obțin rășini cu funcționalitate mai mare conținînd frecvent 3—4 grupe glicidil în moleculă, cunoscute sub numele de policepoxidice:



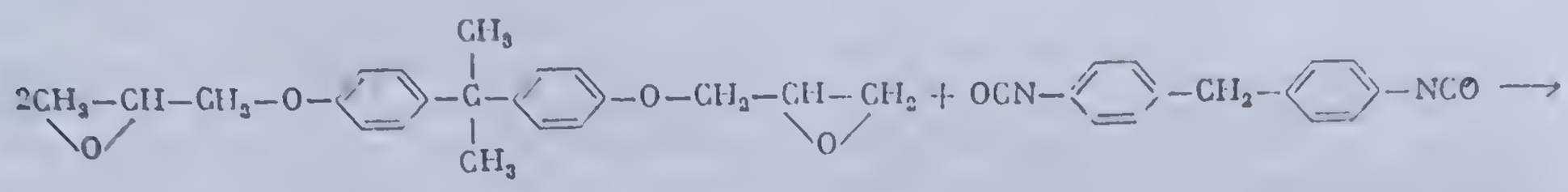
Din grupa rășinilor epoxidice conținînd azot se disting cele derivate de la amine aromatice ca anilina, *p*-aminofenolul și 4,4′-diaminodifenilmetanul:



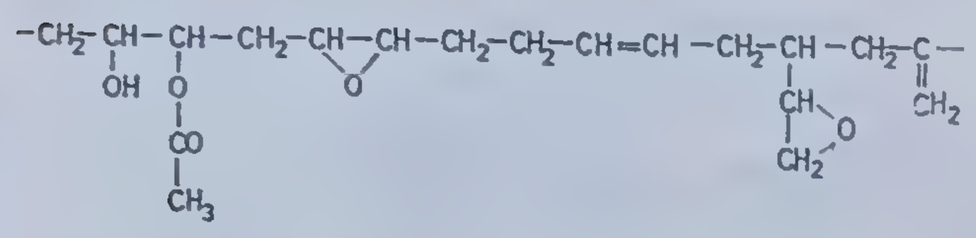
precum și rășina cu structură triazinică, triglicidil-izocianuratul, care se formează prin reacția epiclorhidrinei cu acidul cianuric, în forma cetonică:



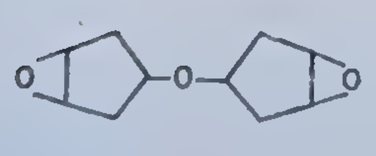
O clasă nouă de răşini epoxidice se caracterizează prin prezenţa în moleculă a ciclului oxazolidonic care se formează prin reacţia cu un diizocianat a unor răşini epoxidice cu masă mol. mică :



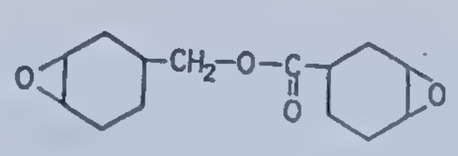
Răşini epoxidice alifatice. Constituie o clasă mai puţin numeroasă de răşini epoxidice care se prepară prin epoxidare directă cu peracizi, a unor compuşi conţinînd dubla legătură olefinică. Reprezentativă pentru răşinile epoxidice alifatice liniare este polibutadiena epoxidată care conţine în moleculă, pe lîngă grupe epoxidice, şi alte grupe reactive cu duble legături reziduale, grupe hidroxil, care pot participa la reacţia de tridimensionare.



Dintre răşinile cicloalifatice, se menţionează cele cu structură de epoxiciclohexan şi epoxiciclopentan :



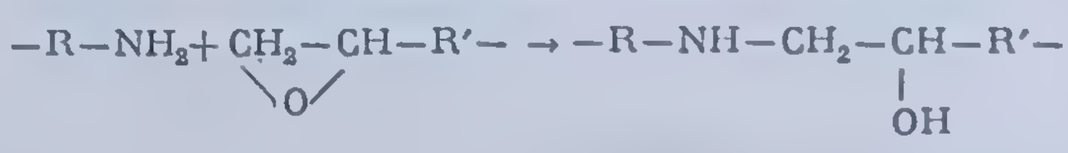
(2,3-epoxiciclopentil) eter

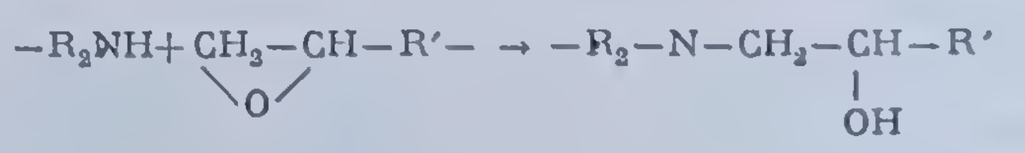


3,4-epoxiciclohexilmetil- bis 3,4-epoxiciclohexancarboxilat

Întărirea

În funcţie de structură şi de masa mol., răşinile epoxidice sînt lichide, cu diferite viscozităţi sau solide cu puncte de înmuiere pînă la 160°C. Ele se caracterizează în principal prin conţinutul în grupe epoxidice, viscozitate şi punct de înmuiere. Sistemele epoxidice, constituite din răşini epoxidice întăritor şi eventual materiale modificatoare, se caracterizează uzual prin viscozitate şi proprietăţi care definesc reactivitatea sistemului : timp de prelucrabilitate şi de gelifiere. Grupele epoxidice pot să participe la reacţii de poliadiţie cu întăritorii conţinînd H activ sau să polimerizeze în prezenţă de catalizatori ionici, conducînd la polimeri tridimensionaţi, infuzibili şi insolubili. Procesul are loc fără eliminare de substanţe cu moleculă mică, de aceea contracţia la întărire este foarte mică. Întăritorii pot fi clasificaţi în 3 clase mai importante : aminici, anhidride de acizi dicarboxilici şi întăritori care acţionează catalitic. Alegerea întăritorului se face luînd în considerare condiţiile de prelucrare şi de întărire impuse de utilizare : viscozitatea, timpul de prelucrabilitate, temperatura de lucru şi proprietăţile răşinii întărite. Reacţia dintre răşinile epoxidice şi amine conduce la formare de aminoalcooli :





Tabelul 1

Întăritori aminici

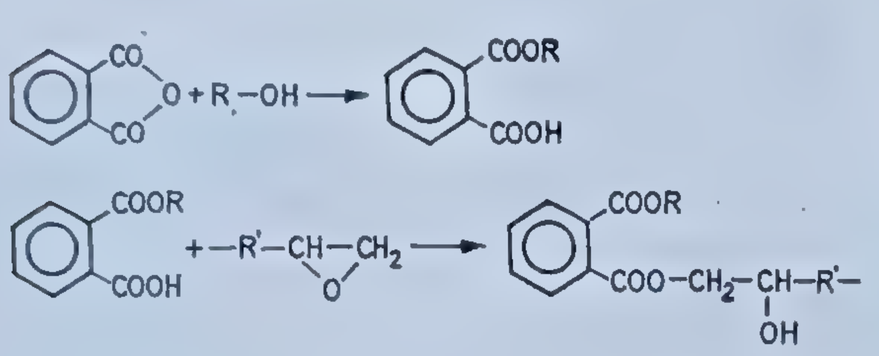
Tip	Întăritor	p.s.r.*
Di- şi poliamine alifatice primare şi secundare	— Dietilentriamina (DETA)	9—11
	— Trietilentetramina (TETA)	10—13
	— Dietilaminopropilamina	4—8
Aducţi de poliamine alifatice	— DETA. etilenoxid	22—25
	— DETA. propilenoxid	25—30
	— DETA. acrilonitril	23—25
	— Etilendiamină, răşini epoxidice cu $\overline{M}$ mică	
Amine aromatice	— metafenilendiamina (MFDA)	13—15
	— diaminodifenilmetan (DADFM)	26—28
	— diaminodifenilsulfona (DADFS)	34—38
Amino-amide	— amidopoliamine	50—100
	— diciandiamida	3—4

*) părţi întăritor pentru 100 părţi răşini epoxidice cu masă mol. ≃380

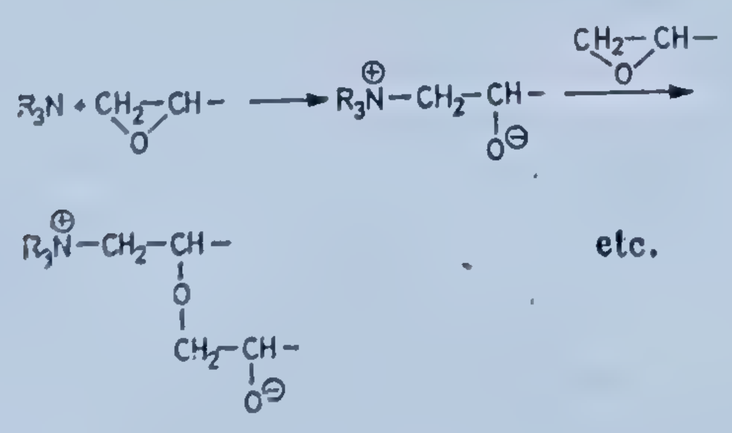
În tabelul 1 se prezintă exemple de întăritori aminici. Întăritorii constituiţi din amine alifatice reacţionează la temperatura ambiantă, spre deosebire de aminele aromatice care formează cu răşinile epoxidice sisteme ce necesită pentru întărire temperaturi peste 100°C. Aducţii aminelor alifatice

au presiuni de vapori mult mai mici comparativ cu aminele libere și sînt în consecință mai puțin toxici. Din punct de vedere tehnologic aducții prezintă avantajul că se introduc în cantități mai mari decît amina nemodificată astfel că se pot doza și omogeniza mai ușor cu rășinile epoxidice. Mult utilizate sînt diciandiamida, în special pentru adezivi și stratificate și amidopoliaminele obținute prin reacția unor poliamine alifatice ca DETA, cu acizi grași din uleiuri vegetale, dimerizați sau trimerizați. Ca urmare a structurii lor, amidopoliaminele au pe lîngă funcția de întăritor și pe aceea de flexibilizator.

Anhidridele acizilor carboxilici sînt întăritori care reacționează la temperaturi ridicate atît cu ciclul oxiranic cît și cu grupele hidroxil existente în rășinile epoxidice cu masă mol. mai mare, conducînd la proprietăți mecanice, electrice și termostabilitate superioare. În tabelul 2 se prezintă principalii întăritori din această clasă. În absență de catalizatori, reacția de întărire are loc prin deschiderea, în prima etapă, a ciclului anhidridei de către o grupă hidroxil din rășinile epoxidice sau din apa prezentă în urme în sistem, cu formarea de grupe carboxil care reacționează în continuare cu grupa epoxidică din rășină:



Întărirea sistemelor epoxidice conținînd anhidride acide este accelerată în prezența unor catalizatori de tip amine terțiare, împiedicate steric (tabelul 3). Pentru domeniul lacurilor și vopselelor este specifică întărirea cu *rășini fenol- sau ureoformaldehidice* care se bazează pe reacția grupelor epoxidice cu cele fenolice, metilol sau ureice, catalizată de acizi sau baze. Întărirea rășinilor epoxidice se poate realiza și prin homopolimerizarea grupei epoxidice în prezența unor *catalizatori*: baze și acizi Lewis sau diferite săruri. Din clasa bazelor Lewis cele mai folosite sînt: aminele terțiare (tabelul 3) care catalizează întărirea cu anhidride acide și care pot acționa și singure, polimerizînd grupa epoxidică după un mecanism anionic:



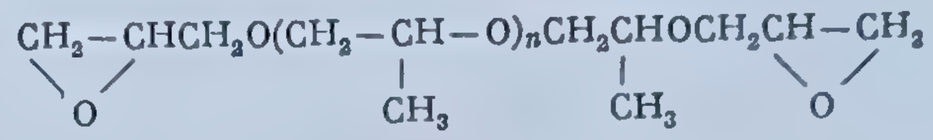
Dintre catalizatorii cationici — acizi Lewis — se menționează trifluorura de bor, folosită frecvent sub formă de complecși cu amine sau eteri, pentru obținerea de stratificate. Reacțiile care au loc în timpul întăririi sînt exoterme, fapt care impune asigurarea condițiilor pentru preluarea căldurii degajate. Condițiile de întărire, regimul de temperatură și timpul, sînt proprii fiecărui sistem epoxidic și domeniului de utilizare.

Modificatori

Proprietățile rășinilor epoxidice, atît a celor neîntărite cît și a celor tridimensionate, pot fi modificate prin adaosul unor materiale avînd rol de diluanți, flexibilizatori, umpluturi, pigmenți.

Diluanții (v. *Diluanți*) pot fi nereactivi, de exemplu dibutilftalatul, sau reactivi, atunci cînd sînt capabili să reacționeze în procesul de întărire. În practică, diluanții reactivi conțin una sau două grupe epoxidice. Pentru exemplificare se menționează butil-glicidil-eterul, fenil-glicidil-eterul și respectiv butandiol-diglicidil-eterul. Introduși în sistemele epoxidice în proporția de 5—25%, pe lîngă micșorarea viscozității, diluanții pot modifica și alte caracteristici ca timpul de prelucrabilitate, exoterma de reacție și unele proprietăți fizico-mecanice ale rășinii întărite.

Flexibilizatorii sînt compuși cu structură flexibilă, care, încorporați în sistemele epoxidice, le îmbunătățesc rezistența la șoc. Unii flexibilizatori pot reacționa cu rășinile epoxidice sau cu întăritorul. Dintre flexibilizatorii conținînd grupe epoxidice se remarcă polipropilenglicol-diglicidil-eterul:



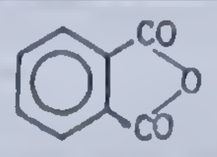
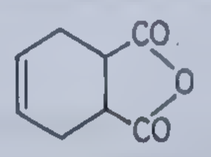
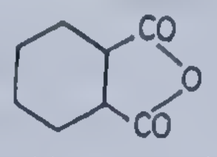
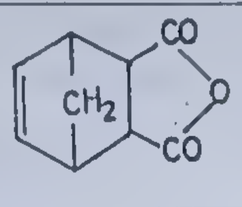
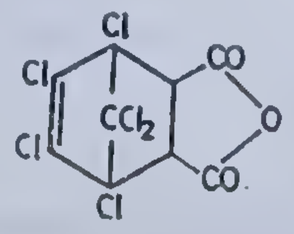
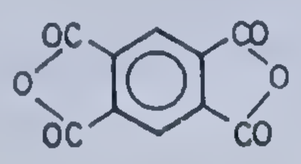
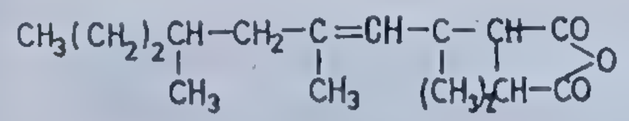
și acizii grași dimerizați epoxidați. Flexibilizatori de mare eficiență sînt unele tipuri de cauciucuri lichide, cu grupe terminale reactive la ambele capete: —SH, —COOH, —OH, —NR_2 (v. *Cauciucuri lichide polisulfurale și carbocatenare*), care pot participa la procesul de tridimensionare. Flexibilizatorii pot fi folosiți pînă la concentrații mari, de 100 p.s.r. Pentru umpluturi și pigmenți v. *Agenți de armare*; *Umpluturi*; *Pigmenți*.

Proprietățile și utilizările rășinilor epoxidice întărite

Caracteristicile fizice, mecanice, electrice și chimice ale rășinilor epoxidice întărite sînt condiționate de mai mulți factori între care natura chimică a rășinii, a întăritorului și a modificatorilor introduși în sistem, care determină structura polimerului reticulat și densitatea reticulării. Influența naturii chimice a rășinii epoxidice se evidențiază net dacă se compară rășinile epoxidice cu structură aromatică, derivate de la bisfenolul A, cu cele care conțin segmente flexibile provenind de la diglicidil-eterul polipropilenglicolului. În funcție de concentrația acestuia în sistemul epoxidic se modifică flexibilitatea polimerului, putînd ajunge la caracter înalt elastic, în dauna rezistenței la temperatură. Aceste rășini sînt folosite pentru încapsulări în industria electronică și electrotehnică. Spre deosebire de acestea, rășinile epoxidice cicloalifatice, datorită compactității moleculei, conduc prin tridimensionare la o densitate de reticulare mai mare, deci la o structură mai rigidă, cu stabilitate termică și chimică ridicate. În același timp, ciclul alifatic prezintă rezistență mărită la radiații UV, comparativ cu inelul aromatic din rășinile pe bază de bisfenol A, fapt care recomandă utilizarea rășinilor epoxidice cicloalifatice pentru izolatori electrici și alte piese cu funcționare în exterior. O altă cale de rigidizare a polimerului reticulat și în consecință de îmbunătățire a stabilității termice și a rezistenței chimice constă în creșterea funcționalității rășinii epoxidice și a densității reticulării, ca în cazul rășinilor poliepoxidice derivate de la rășini fenol- sau crezol-formaldehidice sau a rășinilor tetrafuncționale pe bază de diaminodifenil-metan. Aceste rășini, în amestec cu întăritori adecvați, sînt utilizate ca adezivi, mase de turnare și de impregnare și ca acoperiri de protecție cu înalte performanțe, pentru condiții de funcționare severe. O altă proprietate care poate fi influențată de compoziția chimică a rășinii epoxidice de bază este rezistența la ardere. Înlocuind parțial sau total bisfenolul A cu tetrabrom-bisfenol A, astfel ca rășina epoxidică rezultată să conțină minimum 18—20% brom, se obțin polimeri care își mențin caracteristicile mecanice și electrice superioare, avînd în plus rezistența

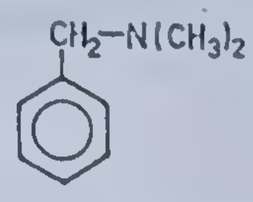
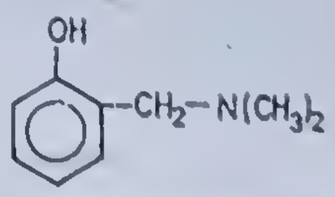
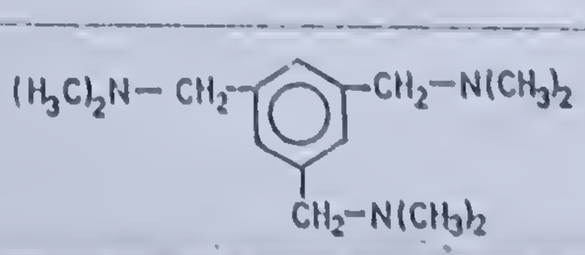
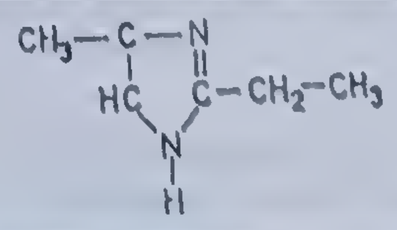
Tabelul 2

Întăritori anhidride acide

		p.s.r.
Anhidridă ftalică (AF)		50 – 75
Anhidridă tetrahidroftalică (ATHF)		60 – 80
Anhidridă hexahidroftalică (AHHF)		60 – 80
Anhidridă metilbiciclo-[2,2,1]-hepten-2,3-dicarboxilică (anhidrida metil-NADIC) (AMN)		80 – 90
Anhidridă clorendică (HET)		90 – 110
Dianhidridă piromelitică		30 – 50
Anhidridă dodecenilsuccinică		100 – 130
Amestecuri cutectice de anhidride: HET/HHFA NMA/HHFA	–	–

Tabelul 3

Catalizatori pentru întărire

Benzildimetilamina	
(Dimetilaminometil)-fenol	
Tris(dimetilaminometil)-fenol	
2-etil-4-metil-imidazol	

al ardere corespunzătoare, impusă de utilizări în industria electrotehnică, de exemplu pentru producerea de stratificate cu țesătură de sticlă. Caracteristicile polimerului reticulat depind în egală măsură și de natura chimică a întăritorului. Astfel, sistemele conținînd întăritor de tip amine alifatice sînt printre cele mai utilizate rășini epoxidice întrucît au viscozitate mică, se manipulează ușor și se întăresc la temperatura ambiantă. Ele sînt folosite în multiple formulări ca adezivi, lacuri și vopsele, rășini de turnare și de impregnare. Deși au proprietăți mecanice și electrice bune, ele nu sînt adecvate pentru utilizări în condiții de temperatură peste 60°C. Pentru aceste condiții se folosesc amine aromatice sau anhidride acide care conferă rășinilor întărite stabilitate termică pînă la 150—180°C și rezistență chimică superioară și, în măsură mai mică, îmbunătățesc proprietățile electroizolante. Avînd reactivitate mai mică, întărirea sistemelor epoxidice conținînd amine aromatice sau anhidride acide se realizează la temperaturi peste 120°C. În tabelul 4 se prezintă caracteristicile unor tipuri reprezentative de rășini epoxidice de turnare, tridimensionate cu diferiți întăritori. În ceea ce privește caracteristicile adezivilor epoxidici, acestea variază în funcție de sistemul epoxidic; rezistența la forfecare poate varia între 100—320 MPa. Pentru lacurile și vopselele pe bază de rășini epoxidice, care reprezintă domeniul care consumă mai mult de jumătate din producția de rășini epoxidice, v. *Lacuri și vopsele*.

Tabelul 4

Principalele caracteristici ale unor rășini epoxidice întărite

Caracteristica	Rășină Întăritor	1			2	3	4	5
		TETA	DADFM	A*	TETA	AF	A*	DADFM
Rezistența la tracțiune	MPa	50—80	40—70	40—50	55—80	60—90	60	63
Rezistența la compresiune	MPa	110—120	120—130	140—160	90—100	110—130	130—140	248
Rezistența la încovoiere	MPa	130—150	110—140	120—150	80—110	90—120	120—150	106
Modulul de elasticitate la încovoiere	MPa	4000—4300	3500—4500	4400—4800	3000—3500	3000—4000	—	3100
Rezistența la șoc	kJ/m².	11—12	11—12	10—15	15—22	13—20	—	—
Stabilitatea termică prin metoda Martens	°C	65—75	130—150	75—95	40—50	100—110	—	—
Temperatura de încovoiere sub sarcină	°C	111	160	—	—	—	85—100	180—207
Tangenta unghiului de pierderi dielectrice (tg δ), 20°C, 10^{-2}	—	0,2—0,3	0,3—0,5	0,3—0,5	1,4—1,7	0,4—0,7	—	—
Rezistivitatea de volum (ρ_v), 20°C, 10^{15}	Ω·cm	30—50	60—80	30—50	2—5	20—30	13—70	>60
Rigiditatea dielectrică 1 min, 50 Hz	kV/cm	200—220	220—240	200—220	200—220	170—190	—	—
Permitivitatea dielectrică relativă (ε_r), 20°C	—	3,4—3,6	4,2—4,4	3,2—3,4	3,9—4,1	3,7—3,9	3,5—3,7	3,6—4,2

1. Rășină bisfenol A-epiclorhidrină cu masa mol. ≃ 380
2. Rășină bisfenol A-epiclorhidrină cu masa mol. ≃ 380, modificată cu 18% dibutilftalat
3. Rășină bisfenol A-epiclorhidrină cu masa mol. ≃ 900
4. Pășină cicloalifatică
5. Pășină din novolac fenol-formaldehidic

A* amestec eutectic cu AHHF

Bibl.: Lee, H., Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw Hill 1967; May, C. A., Tanaka, Y., *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1973; Batzer, H., Lohse, F., Schmid, R., *Angew. Makromol. Chem., 20/30* (1973), p. 349; Bühler, K., Richter, P., *Plaste und Kautschuk, 20*, nr. 4 (1970), p. 185; Brojer, Z., *International Polymer Science and Technology*, 7, nr. 11 (1980), p. 171; Wagner, J., *Plastverarbeiter*, nr. 9 (1984), p. 140; Feuerhahn, M., *Kunststoffe, 74*, nr. 10 (1984), p. 604; Kulle, T. A., Cocerghii, Iu. S., Zaițev, Iu. S., Parlor, M.G., Ascadschii, A. A., *Plastmasi*, nr. 4 (1985) p. 25.

EPURARE, îndepărtarea impurităților dintr-un amestec, dintr-o soluție. Termenul este folosit în general pentru 1) e. apelor: a) eliminarea din apele naturale sau uzate a unor substanțe organice sau anorganice, dizolvate sau în suspensie; b) reducerea durității apelor industriale (v. și *Dedurizare Demineralizare*): 2) e. gazelor: a) eliminarea particulelor solide aflate în suspensie într-un gaz; b) eliminarea substanțelor toxice din gaze.

E. apelor

În mod obișnuit, prin termenul de e. apelor se înțelege purificarea apelor uzate care se mai denumesc și ape reziduale. Uneori, impropriu, tratamentele la care sînt supuse apele pentru a deveni potabile sau industriale, se denumesc generic e. dat fiind faptul că componentele care se îndepărtează prin aceste operații sînt în concentrații foarte mici. Se pot considera e., tratamentele de sedimentare, filtrare, deferizare, demanganizare, dedurizare, demineralizare etc., aplicate apelor potabile sau industriale (v. și *Apă, Dedurizare, Demineralizare*). Apele uzate sau reziduale sînt de o mare varietate și au un caracter foarte complex, funcție de proveniență. Multitudinea poluanților din apele reziduale, variabilitatea concentrațiilor și debitelor a dus la un mare număr de metode de e. O clasificare mai veche împarte metodele de e. în: e. mecanică sau primară, e. secundară și e. terțiară. Cea mai folosită clasificare a metodelor de e. cuprinde: 1. e. mecanică, care constă de obicei în eliminarea corpurilor plutitoare (grătare, site), sedimentarea suspensiilor (decantoare, desnisipatoare), flotarea (separatoare de grăsimi), ș.a.; 2. e. chimică sau fizico-chimică care cuprinde: coagularea, precipitarea, oxidarea, sorbția etc.; 3. e. biologică care cuprinde: lazuri biologice, cîmpuri de aspersie și infiltrare, filtre biologice, bazine de aerare cu nămol activ ș.a.; 4. e. finală. E. finală sau avansată, apărută mai recent, realizează îndepărtarea impurificatorilor care trec neschimbați în celelalte trepte de e., ca de exemplu toxici sau rezistenți la acțiunea microorganismelor, combinații care stimulează dezvoltarea excesivă a algelor în riuri și lacuri. E. avansată se poate aplica în orice stadiu al epurării, putînd

modifica sau înlocul una, mai multe, eventual toate fazele tehnologiei clasice de e. Unele operaţiuni de e. avansată concordă cu e. terţiară care se aplică după e. primară şi secundară dar termenii nu sînt sinonimi. În tabelul 1 sînt redate spre exemplificare cîteva tipuri de ape uzate industriale şi modul lor de e.

grosiere în suspensie în cazul grătarelor şi 50—70% în cazul sitelor. Sitele fine (micrositele) din ţesături de fire metalice sau fire de materiale sintetice pot asigura în unele cazuri o eficienţă de îndepărtare a suspensiilor mai ridicată decît a decantoarelor. *Desnisiparea.* Se aplică apelor care conţin mari cantităţi de nisip sau alte substanţe grele de natură

Tabelul 1

Unele ape uzate industriale: origine, caracteristici şi mod de epurare

Ape uzate industriale	Caracteristici principale	Mod de epurare
Fabrici de bere şi distilerii de băuturi alcoolice	Cantităţi mari de substanţe organice solide, dizolvate, conţinînd azot şi amidon fermentat sau produse ale acestuia	Recuperare, concentrare prin evaporare şi centrifugare, filtre biologice
Industria textilă-pielărie Textile	Ape alcaline colorate, cu CBO şi temperatură mari, cantităţi mari de substanţe solide în suspensie	Neutralizare, precipitare chimică, epurare biologică convenţională
Fosfaţi şi fosfor	Argile, *p*H alcalin, substanţe solide în suspensie, fosfor, siliciu şi fluoruri	Epurare în lagune, epurare mecanică, coagularea şi decantarea apelor rafinate
Oţel	*p*H mic, acizi, cianuri, fenoli, minereu, cocs, calcar, alcalii, uleiuri, substanţe în suspensie fine	Neutralizare, recuperare şi reutilizare, coagulare chimică
Centrale nucleare şi substanţe radioactive	Elemente radioactive; pot fi foarte active şi periculoase	Concentrare şi magazinare în containere sau diluţie şi dispersie

Procedee de e. a apelor uzate

Apele industriale uzate, în funcţie de gradul lor de impurificare şi tratamentul aplicat în unităţile industriale respective, fie că se amestecă cu apele reziduale de canal şi se tratează împreună în staţii de e., după care sînt deversate în bazinul natural, fie că se tratează separat, în întreprinderea respectivă. Indiferent de modul de clasificare, metodele de e. se bazează pe aplicarea unor procese unitare fizice, fizico-chimice sau biologice, dintre care unele se folosesc şi în tratarea apei în scop potabil sau industrial iar altele sînt specifice proceselor de e. a apelor reziduale.

Procedee fizice, fizico-chimice şi chimice

Suspensiile prezente în apă pot fi clasificate în: suspensii gravitaţionale cu diametrul superior lui 10^{-3}mm, suspensii fine neîncărcate electric cu dimensiuni pînă la 10^{-3} mm şi suspensii coloidale cu dimensiuni de la 1 la 200 μm. Prin simpla staţionare a apei se pot separa numai suspensiile gravitaţionale. Eliminarea suspensiilor din apă se poate realiza cu următoarele utilaje principale: 1. grătare şi site, 2. desnisipatoare, 3. decantoare, 4. filtre. Suspensiile fine şi coloidale pot fi separate numai după o prealabilă tratare cu agenţi de coagulare. *Trecerea peste grătare şi site.* Se realizează îndepărtarea din apă a particulelor în suspensie sau plutitoare care sînt mai mari decît orificiile grătarelor sau sitelor. Grătarele sînt formate din bare de oţel înclinate sub un anumit unghi, faţă de sensul de înaintare al apei. Intervalul între bare este de 15—50 mm. Sitele sînt alcătuite dintr-un suport de oţel învelit cu tablă perforată sau împletitură de sîrmă, avînd mărimea ochiurilor pînă la 25 mm. Curăţirea grătarelor şi sitelor se realizează de obicei mecanic. Materialele reţinute pot fi incinerate sau îngropate, sau pot fi mărunţite şi reintroduse în efluent. Prin aceste procedee mecanice se realizează o reducere de 20—30% a materialelor minerală, pentru a preîntîmpina deteriorarea instalaţiilor de pompare. Desnisipatoarele, după direcţia de curgere a apei, pot fi orizontale (fig. 1), cele mai folosite, sau verticale, iar, după modul de îndepărtare a depunerilor, pot fi continue sau discontinue. Operează la viteze ale apei uzate de 0,25—0,3 m/s, cînd se depun particolele cu diametre peste 0,02 cm şi greutatea specifică 2,65. *Decantarea.* Se realizează în bazine de sedimentare în care apa brută este lăsată fie în repaus (caz foarte rar), fie să circule cu o viteză foarte redusă, astfel că substanţele în suspensie se depun datorită greutăţii proprii sau a îngreunării artificiale. Decantoarele realizează sedimentarea particulelor mai mici de 0,2 mm sub formă de nămoluri. Nămolul poate proveni din decantoare primare de la tratamentul primar cu sau fără coagulare sau decantoare secundare de la tratamentul biologic. După direcţia de mişcare a apei uzate în decantor, se deosebesc decantoare orizontale longitudinale (fig. 2), sau radiale, şi decantoare verticale. Nămolul depus pe fundul decantorului este condus spre o pîlnie de colectare de unde este eliminat prin cădere liberă, prin pompare sau sub presiunea hidrostatică a apei de deasupra lui. Curăţirea sau colectarea nămolului se poate face manual sau mecanic. Evacuarea manuală se practică acolo unde rezultă în general nămol puţin şi care este stabil şi la temperaturi mai ridicate. Evacuarea mecanică se realizează cu racloare, care sînt montate pe instalaţii (poduri mobile), care se rotesc la cele radiale sau efectuează o mişcare de du-te-vino la cele longitudinale. Viteza de înaintare a aparatelor de raclare nu depăşeşte 1/2 din viteza curentului de apă. O situaţie deosebită cu privire la evacuarea sedimentelor apare la decantoarele cu etaj de tip Imhoff. La partea superioară a acestora are loc decantarea, iar la partea inferioară, acumularea suspensiilor pe durată mai mare în vederea fermen-

modifica sau înlocuiește una, mai multe, eventual toate fazele tehnologiei clasice de e. Unele operațiuni de e. avansată concordă cu e. terțiară care se aplică după e. primară și secundară dar termenii nu sînt sinonimi. În tabelul 1 sînt redate spre exemplificare cîteva tipuri de ape uzate industriale și modul lor de e.

grosiere în suspensie în cazul grătarelor și 50—70% în cazul sitelor. Sitele fine (micrositele) din țesături de fire metalice sau fire de materiale sintetice pot asigura în unele cazuri o eficiență de îndepărtare a suspensiilor mai ridicată decît a decantoarelor. *Desnisiparea*. Se aplică apelor care conțin mari cantități de nisip sau alte substanțe grele de natură

Tabelul 1

Unele ape uzate industriale: origine, caracteristici și mod de epurare

Ape uzate industriale	Caracteristici principale	Mod de epurare
Fabrici de bere și distilerii de băuturi alcoolice	Cantități mari de substanțe organice solide, dizolvate, conținînd azot și amidon fermentat sau produse ale acestuia	Recuperare, concentrare prin evaporare și centrifugare, filtre biologice
Industria textilă-pielărie Textile	Ape alcaline colorate, cu CBO și temperatură mari, cantități mari de substanțe solide în suspensie	Neutralizare, precipitare chimică, epurare biologică convențională
Fosfați și fosfor	Argile, *p*H alcalin, substanțe solide în suspensie, fosfor, siliciu și fluoruri	Epurare în lagune, epurare mecanică, coagularea și decantarea apelor rafinate
Oțel	*p*H mic, acizi, cianuri, fenoli, minereu, cocs, calcar, alcalii, uleiuri, substanțe în suspensie fine	Neutralizare, recuperare și reutilizare, coagulare chimică
Centrale nucleare și substanțe radioactive	Elemente radioactive; pot fi foarte active și periculoase	Concentrare și magazinare în containere sau diluție și dispersie

Procedee de e. a apelor uzate

Apele industriale uzate, în funcție de gradul lor de impurificare și tratamentul aplicat în unitățile industriale respective, fie că se amestecă cu apele reziduale de canal și se tratează împreună în stații de e., după care sînt deversate în bazinul natural, fie că se tratează separat, în întreprinderea respectivă. Indiferent de modul de clasificare, metodele de e. se bazează pe aplicarea unor procese unitare fizice, fizico-chimice sau biologice, dintre care unele se folosesc și în tratarea apei în scop potabil sau industrial iar altele sînt specifice proceselor de e. a apelor reziduale.

Procedee fizice, fizico-chimice și chimice

Suspensiile prezente în apă pot fi clasificate în: suspensii gravitaționale cu diametrul superior lui 10^{-3}mm, suspensii fine neîncărcate electric cu dimensiuni pînă la 10^{-3} mm și suspensii coloidale cu dimensiuni de la 1 la 200 μm. Prin simpla staționare a apei se pot separa numai suspensiile gravitaționale. Eliminarea suspensiilor din apă se poate realiza cu următoarele utilaje principale: 1. grătare și site, 2. desnisipatoare, 3. decantoare, 4. filtre. Suspensiile fine și coloidale pot fi separate numai după o prealabilă tratare cu agenți de coagulare. *Trecerea peste grătare și site*. Se realizează îndepărtarea din apă a particulelor în suspensie sau plutitoare care sînt mai mari decît orificiile grătarelor sau sitelor. Grătarele sînt formate din bare de oțel înclinate sub un anumit unghi, față de sensul de înaintare al apei. Intervalul între bare este de 15—50 mm. Sitele sînt alcătuite dintr-un suport de oțel învelit cu tablă perforată sau împletitură de sîrmă, avînd mărimea ochiurilor pînă la 25 mm. Curățirea grătarelor și sitelor se realizează de obicei mecanic. Materialele reținute pot fi incinerate sau îngropate, sau pot fi mărunțite și reintroduse în efluent. Prin aceste procedee mecanice se realizează o reducere de 20—30% a materialelor

minerală, pentru a preîntîmpina deteriorarea instalațiilor de pompare. Desnisipatoarele, după direcția de curgere a apei, pot fi orizontale (fig. 1), cele mai folosite, sau verticale, iar, după modul de îndepărtare a depunerilor, pot fi continue sau discontinue. Operează la viteze ale apei uzate de 0,25—0,3 m/s, cînd se depun particolele cu diametre peste 0,02 cm și greutatea specifică 2,65. *Decantarea*. Se realizează în bazine de sedimentare în care apa brută este lăsată fie în repaus (caz foarte rar), fie să circule cu o viteză foarte redusă, astfel că substanțele în suspensie se depun datorită greutății proprii sau a îngreunării artificiale. Decantoarele realizează sedimentarea particulelor mai mici de 0,2 mm sub formă de nămoluri. Nămolul poate proveni din decantoare primare de la tratamentul primar cu sau fără coagulare sau decantoare secundare de la tratamentul biologic. După direcția de mișcare a apei uzate în decantor, se deosebesc decantoare orizontale longitudinale (fig. 2), sau radiale, și decantoare verticale. Nămolul depus pe fundul decantorului este condus spre o pînie de colectare de unde este eliminat prin cădere liberă, prin pompare sau sub presiunea hidrostatică a apei de deasupra lui. Curățirea sau colectarea nămolului se poate face manual sau mecanic. Evacuarea manuală se practică acolo unde rezultă în general nămol puțin și care este stabil și la temperaturi mai ridicate. Evacuarea mecanică se realizează cu racloare, care sînt montate pe instalații (poduri mobile), care se rotesc la cele radiale sau efectuează o mișcare de du-te-vino la cele longitudinale. Viteza de înaintare a aparatelor de raclare nu depășește 1/2 din viteza curentului de apă. O situație deosebită cu privire la evacuarea sedimentelor apare la decantoarele cu etaj de tip Imhoff. La partea superioară a acestora are loc decantarea, iar la partea inferioară, acumularea suspensiilor pe durată mai mare în vederea fermen-

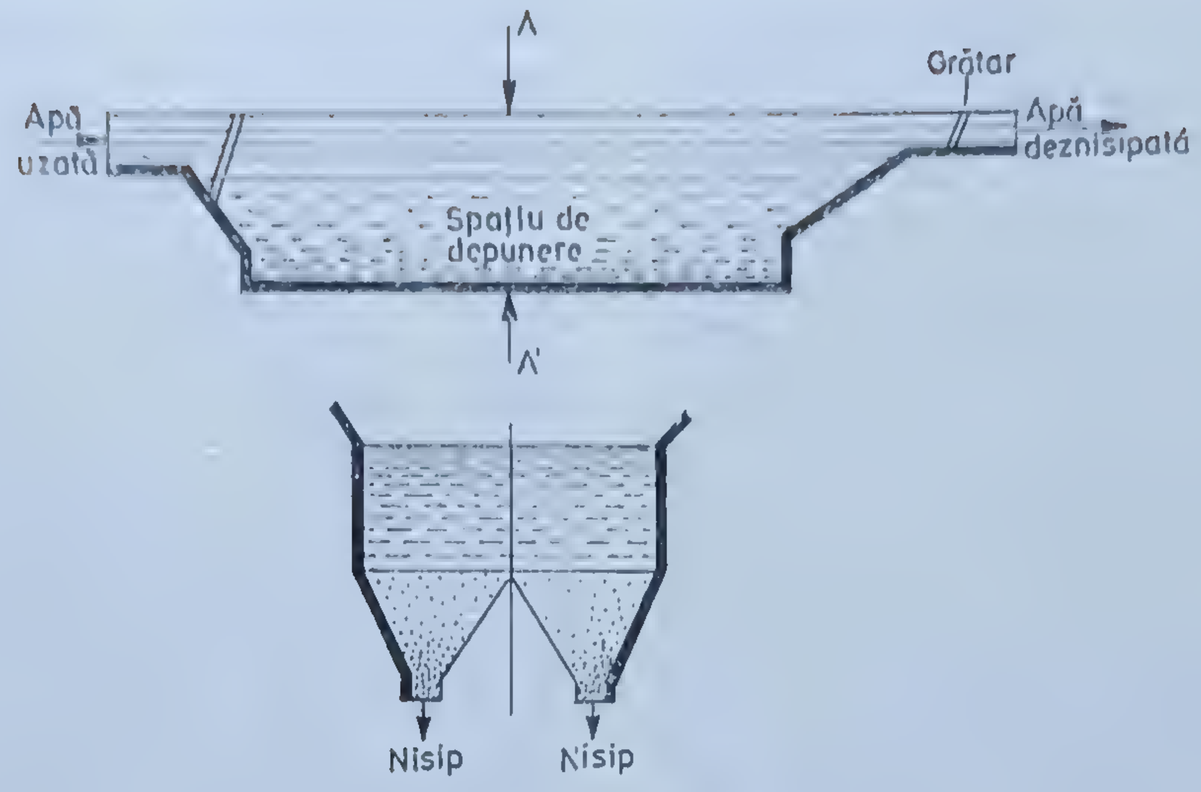


Fig. 1. Desnisipator orizontal.

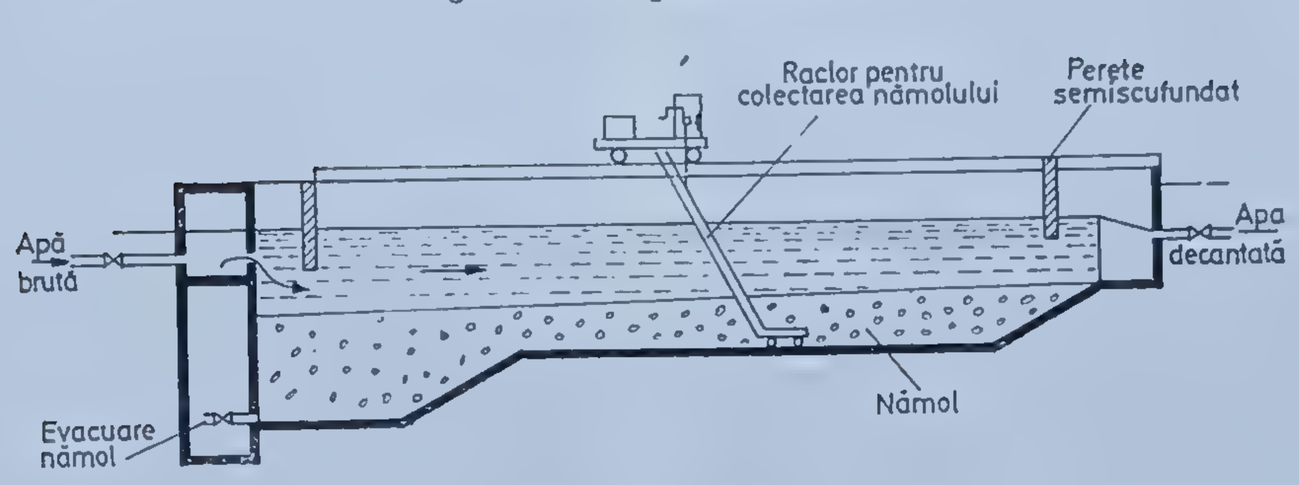


Fig. 2. Decantor orizontal longitudinal.

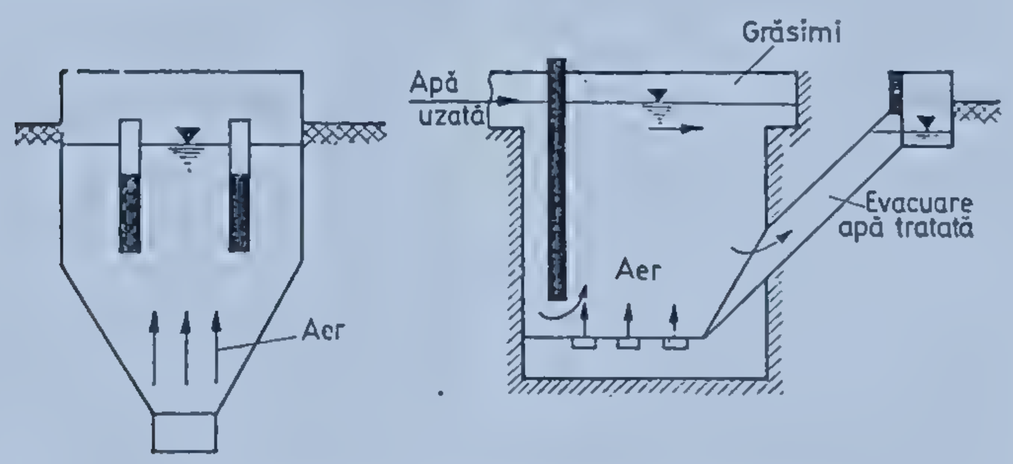


Fig. 3. Separator de grăsimi.

tării anaerobe. Separarea prin sedimentare a impurităților insolubile poate fi îmbunătățită prin coagulare, prin utilizarea decantoarelor cu strat suspensional (de fapt o filtrare prin strat de nămol). În cazul suspensiilor feromagnetice poate fi îmbunătățită prin expunerea la cîmpuri magnetice. *Flotația.* Este un procedeu unitar de separare prin care se ridică la suprafața apei particule solide sau lichide, în mod natural sau prin asociere cu bule de aer. Stratul de material flotat se îndepărtează cu un raclor care îl împinge într-un jgheab sau într-o cutie colectoare. În flotația cu aer, acesta este introdus în apă fie sub formă de bule fine prin divizoare poroase sau prin agitare mecanică, fie prin degajarea aerului dizolvat în apă, ca urmare a detentei. În scopul e. prin flotație cu aer dizolvat, apa este saturată cu aer la presiuni cuprinse între 0,3 și 3 bari, după care este destinsă brusc la presiune atmosferică într-o cameră de flotație cu curgere liniștită. Formarea unei spume corespunzătoare este asigurată de prezența substanțelor care reduc tensiunea superficială la interfețe. Bazinele de flotație (fig. 3) pot fi cu secțiune orizontală, rectangulară sau circulară și se utilizează frecvent pentru e. apelor uzate din rafinării, întreprinderi textile, unități ale industriei alimentare, fabrici de celuloză și hîrtie. *Centrifugarea* aplicată în e. apelor este un proces de separare a unei suspensii în care alături de forța gravitațională asupra particulelor în suspensie acționează și forța centrifugă, determinînd viteze mari de sedimentare și implicit productivități mari ale instalațiilor. La e. prin centrifugare se folosesc camere cu ax orizontal, cu funcționare continuă, constituite dintr-un corp rotativ în care se rotește un ax melcat, rezul-

tind apa limpezită şi concentratul de suspensii care conţine 4—10% substanţă uscată în cadrul hidroxizilor metalici sau a nămolului activ. *Filtrarea.* Este procesul de trecere a apei printr-un mediu poros în scopul reţinerii substanţelor în suspensie. În acest scop se folosesc fie materiale granulare (nisip, antracit ş.a.), fie site din ţesătură, împletitură sau filtre cu prestrat. Indiferent de construcţia filtrului sau de mecanismele complexe care contribuie la separarea impurităţilor solide, ele se depun pe materialul filtrant. Cele mai obişnuite filtre pentru e. apelor uzate sînt filtrele granulare şi cele cu prestrat. Cel mai utilizat material filtrant granular este nisipul cuarţos ; în anumite cazuri se utilizează antracitul, marmora, dolomita ş.a. Procesul de reţinere a particulelor în suspensie în filtre granulare are loc în două faze : transportul suspensiilor în porii materialului filtrant şi reţinerea pe suprafaţa granulelor caracterizată prin aderare. Principalii factori care influenţează procesul sînt : cracteristicile tehnice ale materialului filtrant, porozitatea, suprafaţa totală, mărimea şi omogenitatea etc. (v. şi *Filtrare*). În e. apelor uzate filtrele cu nisip se aplică fie ca treaptă secundară de e., fie pentru finisarea efluenţilor treptei biologice. În funcţie de viteza de filtrare, filtrele cu nisip se împart în : filtre lente (viteze de filtrare 0,1—0,6 m/h) şi rapide (viteze de 3—6m/h). În filtrele lente, datorită vitezei reduse de circulaţie a apei, aceasta stă în contact îndelungat cu razele solare şi are loc dezinfecţia parţială în membrana biologică care se formează la suprafaţă. Filtrele rapide pot funcţiona cu nivel liber (deschise) sau sub presiune (închise). Pe măsura funcţionării, filtrul se colmatează şi apare o pierdere de presiune. Cînd aceasta ajunge la o anumită valoare (3 m col. apă la filtrele deschise şi 10 m col. apă la filtrele închise), filtrul trebuie spălat pentru îndepărtarea impurităţilor depuse în porii stratului filtrant. Spălarea se face cu apă sau apă şi aer comprimat. Filtrele rapide se construiesc din beton armat sau tablă de oţel ; au formă cilindrică sau paralelipipedică. Uneori filtrele rapide sînt prevăzute cu straturi din diferite materiale filtrante (filtre multistrat), cu avantajul măririi duratei de funcţionare între două spălări. În filtrele granulare pentru ape uzate au loc, pe lîngă procesele fizice de reţinere a particulelor insolubile, şi procese microbiologice. Filtrele cu prestrat constau din suporturi poroase rigide aşezate într-o carcasă, pe care se depune înainte de începerea filtrării un strat subţire de material filtrant granular format din particule foarte fine (pămînt de diatomee, cărbune activ, fibre de azbest). Regenerarea se realizează prin îndepărtarea turtei de prestrat colmatată cu materialul reţinut. Cînd cantitatea de particule foarte fine şi coloidale nu depăşeşte 10—20%, apa de la decantare se trimite direct la filtre. În caz contrar pentru a evita colmatarea deasă a filtrelor se impune tratarea chimică a apei. În ultimul timp, în tehnologia e. şi tratării apelor, se utilizează filtre cu multistrat cu eficienţă sporită. Aplicarea coagulării direct pe filtre cu material granulat este o altă variantă modernă, care permite utilizarea mai completă a masei filtrante în toată profunzimea sa. *Coagularea.* În tehnologia apei, coagularea reprezintă procesul fizico-chimic complex de tratare cu reactivi chimici, în vederea eliminării particulelor fine şi coloidale din apă, avînd loc totodată şi eliminarea, în măsură mai mare sau mai mică, a unor poluanţi prezenţi şi a microorganismelor. Această definiţie se bazează pe efectele pe care le are coagularea şi care depăşesc limpezirea. În anumite cazuri limită, coagularea poate constitui singură o metodă de e. În toate cazurile însă, ea reprezintă o treaptă de mare importanţă în tratarea şi e. apelor. Procesul de coagulare este denumit deseori floculare şi condiţionează buna funcţionare a filtrelor rapide. Aplicarea coagulării în e. apelor este necesară datorită stabilităţii foarte mari a sistemelor coloidale cu o structură complexă, stratificată, a micelei coloidale (v. şi *Coagulare*). Procesele care duc la distrugerea stabilităţii coloidale sînt procese de sedimentare şi procese de coagulare, corespunzînd stabilităţii cinetice, respectiv stabilităţii la coagulare. Eliminarea suspensiilor din apă, cu ajutorul reactivilor chimici, urmăreşte distrugerea stabilităţii la agregare, prin mărirea dimensiunilor particulelor şi depunerea lor. Se utilizează agenţi de coagulare, săruri de fier şi de aluminiu, care hidrolizează, rezultînd produşi mono- şi polinucleari, încărcaţi electric sau neutri. Coagulanţii acţionează asupra micelei coloidale printr-un mecanism fizic, fizico-chimic sau chimic determinînd formarea unui nămol decantabil. Principalii factori care influenţează coagularea sînt : natura coagulantului, *p*H-ul, temperatura, concentraţia superficială a fazei solide în suspensie, alcalinitatea apei, condiţiile tehnice. În tehnologia coagulării se urmăreşte realizarea condiţiilor optime privind factorii menţionaţi. Astfel, de exemplu în faza de amestecare, este necesar un contact intim al apei cu reactivul de coagulare care se obţine printr-o agitare intensă de scurtă durată. După amestecare, apa este condusă în camerele de reacţie propriu-zisă, unde agitarea este redusă, asigurînd creşterea volumului floculelor care se vor depune în decantor. Tehnologia modernă a înlocuit în multe instalaţii aparatura clasică : cameră de amestec — cameră de reacţie — decantor, prin decantoare accelerate sau suspensionale care realizează toate cele trei operaţii într-un singur aparat. Acesta funcţionează pe principiul stratului de nămol suspensional. În ultimul timp au fost preparaţi aşa-numiţii coagulanţi anorganici complecşi, care conţin mai multe elemente active ale procesului de coagulare, se obţin din deşeuri nevalorificate şi prezintă numeroase avantaje : spectru larg de aplicabilitate, viteză mare de sedimentare, ş.a. Alături de coagulanţii propriu-zişi, pentru ameliorarea procesului se folosesc deseori adjuvanţi sau acceleratori ca : silice activă, fire de azbest, argile bentonitice, amidon, dextran, gelatină, colagen şi mai ales acceleratori organici sintetici. Aceştia mai poartă denumirea de polielectroliţi şi pot fi : anionici, cationici şi polimeri neionici, acţionînd printr-un mecanism bine determinat, în funcţie de compoziţia chimică şi de caracterul ionic al grupei active. Prezintă avantajul că, utilizaţi în doze foarte mici (0,1—10 mg/dm³), determină o depunere rapidă, viteze de filtrare mari precum şi reducerea dozei de coagulant.

Procedee de oxidare şi reducere. Oxidarea chimică urmăreşte transformarea unor substanţe organice biorezistente sau a unor substanţe anorganice nedorite în produşi finali sau specii intermediare nedăunătoare. Substanţe anorganice care se epurează frecvent prin oxidare chimică sînt : săruri de mangan, de fier, sulfuri, sulfiţi, cianuri etc., iar dintre compuşii organici : detergenţi, coloranţi, aldehide, fenoli, produse fitofarmaceutice etc. Oxidarea cu aer atmosferic decurge cu viteze satisfăcătoare în special la temperaturi şi presiuni ridicate, eventual în prezenţă de catalizatori. În practică, e. prin oxidare chimică se realizează cu „oxigen activ" (ozon, apă oxigenată, radicali liberi $OH^{\cdot}$, iradiere cu izotopi radioactivi, compuşi ai clorului etc.) fără sau în prezenţa catalizatorului. Ozonul este un oxidant energic care în soluţie apoasă reacţionează parţial direct cu substanţele dizolvate, reacţia fiind selectivă, lentă, şi parţial se transformă în radicali $OH^{\cdot}$. Transformarea în radicali $OH^{\cdot}$ este iniţiată de ioni OH^{-} şi decurge cu atît mai rapid cu cît *p*H-ul este mai ridicat. În continuare, radicalii $OH^{\cdot}$ fie formează cu substanţele dizolvate în apă radicali secundari, promotori ai reacţiilor în lanţ, fie sînt captaţi de compuşi întrerupători de lanţ. Procesul de oxidare cu ozon reprezintă o suprapunere a celor două tipuri de reacţii : oxidare directă şi reacţii radicalice cu $OH^{\cdot}$. Utilizat la început doar pentru dezinfecţie şi eliminarea unor micropoluanţi, ozonul are astăzi o utilizare diversificată şi în e. prin oxidare : decomplexarea, oxidarea şi precipitarea metalelor din complecşi organici, oxidarea cianurilor, sulfurilor, azotiţilor, amoniacului, oxidarea unui număr mare de substanţe organice : acizi, aldehide, cetone, fenoli, nitroderivaţi etc. Permanganatul de potasiu se poate folosi doar pentru finisarea efluenţilor care au fost supuşi anterior altor procese de e., pentru eliminarea culorii şi mirosului, oxidarea fierului, sulfurilor şi cianurilor. Avînd în vedere acţiunea oxidantă limitată asupra substanţelor

organice, persistente în apă, şi costul ridicat, folosirea lui în procesele de e. este limitată. Apa oxigenată în soluţie apoasă nu este un oxidant suficient de rapid al substanţelor organice. În prezenţa sărurilor de fier se descompune cu formare de radicali liberi hidroxil, puternic oxidanţi, ai substanţelor organice biorezistente. Procedeul este costisitor. Atît clorul cît şi produşii cu clor activ (cloramine, dioxid de clor, hipocloriţi) acţionează asupra poluanţilor reducători, dar acţiunea lor oxidantă este mai puţin energică decît a a unor oxidanţi cu oxigen activ. Clorul poate oxida eficient hidrogenul sulfurat, mercaptanii, nitriţii, amoniacul, NH_4^+, fierul, manganul, cianurile şi unele substanţe organice. Un dezavantaj al folosirii clorului la tratarea apelor care conţin substanţe organice este formarea de compuşi organici cloruraţi cu nocivitate ridicată. Clorul reacţionează cu viteze mari şi stoechiometric cu substanţele anorganice: săruri feroase, manganoase, cianuri, azotiţi, sulfuri etc. Ca şi oxidarea poluanţilor, reducerea urmăreşte transformarea unor poluanţi cu caracter oxidant, nociv, în substanţe inofensive sau care pot fi îndepărtate în continuare din apă prin alte metode de e. Agenţii reducători folosiţi curent în practică sînt sărurile fierului bivalent, sulfiţii, dioxidul de sulf, fierul metalic în mediu acid etc. Reducerea se aplică la e. apelor cu cromaţi, bicromaţi, la insolubilizarea unor ioni metalici (Cu, Ag), reducerea nitroderivaţilor etc. Reducerea cromului hexavalent la crom trivalent, în vederea precipitării acestuia ca hidroxid, are loc conform reacţiei:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 =$$

$$= Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O + SO_4^{2-}$$

Procedee prin adsorbţie. Adsorbţia (v. şi *Adsorbţie*) este procesul unitar bazat pe reţinerea substanţelor impurificatoare (sorbaţi) pe corpuri solide sau lichide (sorbenţi). În cadrul proceselor de sorbţie se disting: reţinerea substanţei în toată masa sorbentului lichid (absorbţie) şi în stratul superficial al sorbentului solid sau lichid (adsorbţie). Adsorbţia pe sorbenţi solizi poate constitui unul din cele mai eficiente procedee de e. avansată a apelor de substanţe organice solubile şi poate fi aplicată atît la tratarea (purificarea) apelor de suprafaţă cît şi la e. apelor reziduale. Procedeul se poate aplica independent sau asociat cu e. biologică. Totodată, după caz, poate fi utilizat ca un procedeu de preepurare sau ca un procedeu de e. finală sau avansată. Avantajele procedeului: posibilitatea reţinerii impurificatorilor din amestecuri policomponente, eficienţă ridicată de e., îndeosebi la concentraţii foarte scăzute ale poluanţilor. Adsorbţia poluanţilor pe sorbenţi solizi este rezultatul trecerii moleculelor substanţei dizolvate din lichid pe suprafaţa sorbentului sub acţiunea cîmpului de forţe de la interfaţă, care învinge interacţiunile de hidratare din soluţie. Procedeul este raţional pentru e. apelor reziduale, dacă în ele sînt conţinute predominant substanţe aromatice, neelectroliţi sau electroliţi slabi, coloranţi, compuşi saturaţi sau hidrofobi (compuşi cloruraţi sau cu grupe nitro) ş.a. Procedeul nu este indicat la o impurificare excesivă anorganică sau la impurificările cu alcooli inferiori. Cărbunele activ, de diferite sorturi, este unul din cei mai eficienţi sorbenţi pentru e. apelor. În general, ca sorbenţi se mai pot folosi diverse materiale artificiale şi naturale ca: cenuşă, cocs mărunţit, tuf vulcanic, silicagel, argile active, polimeri poroşi ş.a. Structura microporoasă condiţionează capacitatea de adsorbţie iar macroporii constituie canale transportoare. Sorbentul poate fi macroporos, microporos sau mixt. Procesul de sorbţie se poate conduce în condiţii statice (fără decalaj între mişcarea lichidului şi sorbentului) sau dinamice, cu mişcare relativă (defazaj) sorbent-lichid (filtre-coloane, pat fluidizat). Cel mai raţional sens de filtrare prin patul de sorbent, dispus în adsorbere, este de sus în jos, prin aceasta realizîndu-se trecerea uniformă prin secţiunea coloanei şi eliminarea bulelor de gaz. Viteza de filtrare depinde de concentraţia impurificatorilor şi variază între 1—6 m/h. Substanţele adsorbite pot fi recuperate (sorbţie recuperativă) sau nu, cînd nu prezintă valoare economică. Sorbentul poate fi regenerat. În cazul utilizării cărbunelui activ ca sorbent, pentru regenerare sau recuperarea substanţelor adsorbite se pot utiliza: extracţia cu solvenţi organici, desorbţia, antrenarea cu vapori de apă supraîncălziţi, striparea cu un gaz inert cald, desorbţia cu insuflare de aer cald, desorbţia cu acizi sau baze ş.a. În cazul cînd nu se urmăreşte recuperarea substanţelor adsorbite (regenerare distructivă) se aplică procedee termice sau oxidative. La regenerarea termică are loc o pierdere de sorbent de 5—10%. La utilizarea filtrelor biologic active din cărbune activ, are loc o regenerare continuă.

Procedee prin extracţie (v. şi *Extracţie*). Procedeul de e. prin extracţie este bazat pe distribuţia substanţei impurificatoare în amestecul a două lichide nemiscibile, în concordanţă cu solubilitatea sa în ele. Extracţia este un procedeu larg aplicat în e. apelor reziduale cu conţinut relativ ridicat de substanţe organice valoroase (de exemplu fenoli, acizi graşi). Substanţa concentrată în extract este separată apoi de acest solvent şi reutilizată. Procedeul este raţional la concentraţii ridicate sau substanţe cu valoare economică mai ridicată. Pentru extragerea fenolilor din apele reziduale, de exemplu aplicarea procedeului este raţională la concentraţii mai mari decît 2—4 g/l. Solvenţii din extracte se regenerează. *Distilarea* (v. şi *Distilare*) simplă se aplică la e. apelor reziduale, distilatul fiind disponibil pentru reintroducere în tehnologia de bază. Distilarea se poate efectua în variantele distilare simplă; antrenare cu vapori de apă sau cu un alt purtător inert (ex. aer, azot etc.), procedeu denumit şi stripare, distilare azeotropă. Se mai disting ca procedee de recuperare a impurificatorilor organici: rectificarea şi rectificarea azeotropă. *Neutralizarea* (v. şi *Neutralizare*) este un procedeu de condiţionare a apei care se aplică fie înaintea deversării apei în emisar, fie înaintea e. biologice. Se disting ca variante: neutralizarea reciprocă a efluenţilor acizi şi bazici; neutralizarea cu reactivi, filtrarea prin materiale neutralizante (carbonaţi, dolomită etc.). Pentru deversare, apele practic neutre se consideră cele cu $pH = 6{,}5—8{,}5$. *Precipitarea* (v. şi *Precipitare*) este procedeul prin care ionii impurificatori conţinuţi în apele reziduale se îndepărtează prin trecerea lor în combinaţii insolubile sau slab disociate. Impurităţile se separă sub formă de precipitate. Precipitarea este un procedeu utilizabil la e. apelor reziduale de la obţinerea sau prelucrarea metalelor grele, din galvanotehnică, şi de asemenea pentru separarea combinaţiilor fluorului, a elementelor radioactive, a compuşilor fosforului. Exemple: precipitarea ionilor de mercur sau de arsen sub formă de sulfuri, a ionilor de Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{+}, Cd^{2+}, sub formă de hidroxizi, a fluorului ca fluorură de calciu, a fosfaţilor ca fosfat bazic de calciu, ş.a. O variantă a precipitării este şi coprecipitarea. *Procedee bazate pe schimb ionic.* Schimbul ionic (v. şi *Schimb ionic*) este disponibil pentru e. apelor reziduale cu conţinut de ioni anorganici sau organici, prin schimbul ionilor care se găsesc în soluţie cu ionii prezenţi pe suprafaţa fazei solide — ionitului (cationit sau anionit). În acest scop se utilizează o gamă largă de schimbători artificiali şi naturali. Procedeul se aplică pentru e. apelor reziduale din metalurgie, chimie, cocsochimie, construcţii de maşini ş.a. Exemple: extragerea ionilor de metale grele, fenolului, anilinei etc. *Osmoza inversă* şi *ultrafiltrarea* sînt metode de e. a apelor reziduale care utilizează membrane semipermeabile şi care permit ca printr-o e. de înaltă eficienţă să se reutilizeze în producţie impurităţile separate şi apa reziduală epurată. La folosirea membranelor semipermeabile din polimeri organici, din apele reziduale se îndepărtează aproape complet multe substanţe dizolvate şi în suspensie, bacterii şi virusuri, scade considerabil turbiditatea şi colorarea apei. Prin osmoză inversă (hiperfiltrarea), procedeu de separare moleculară a soluţiilor pe calea filtrării lor sub presiune, solventul permează membrana, iar substanţa dizolvată se reţine. Acetatul de celuloză este materialul de mem-

brană cel mai comun dar sînt utilizate şi membrane realizate din comporite (de exemplu poliamidă pe polisulfonă, triacetat de celuloză pe polisulfonă ş.a.). Aplicaţii industriale ale osmozei inverse : obţinere de apă (purificată) pentru industria electronică de materiale semiconductoare ; e. apelor reziduale cu conţinut de ioni, de metale grele, de exemplu Ni^{2+}, îndepărtarea compuşilor toxici din apă ş.a. Ultrafiltrarea este procedeul de membrană aplicabil pentru separarea soluţiilor a căror presiune osmotică este mică şi se aplică la separarea substanţelor relativ macromoleculare, particule în suspensie, coloizi, ş.a. *Dializa Donnan* (v. şi *Dializă*) este procedeul de membrană care nu necesită aplicarea unui potenţial electric extern ; forţa motrice de transfer prin membrană este funcţie de diferenţa activităţilor ionilor în cele două soluţii dispuse de o parte şi de alta. Disponibilităţi de aplicare, testate cu utilizare de membrane NAFION : îndepărtarea cesiului-137 şi a mercurului, îndepărtarea stronţiului-90 din apele reziduale diluate, separarea argintului şi cuprului ş.a.

Procedee de oxidare termică (v. şi *Oxidare*) sînt procedeele de e. (denocivizare) a apelor reziduale prin „ardere". În cadrul acestei grupe de procedee se disting : oxidarea în fază de vapori (incinerarea), oxidarea în fază lichidă şi de asemenea oxidarea catalitică în fază de vapori. Oxidantul îl constituie oxigenul din aer. În funcţie de gradul de încărcare a apei, nu se necesită combustibil suplimentar în cazul apelor puternic încărcate organic (capacitate calorică mai mare de 8,4 J/kg.), sau se necesită adaus de combustibil pentru celelalte ape. Denocivizarea termică a apelor reziduale poate decurge cu sau fără formare de reziduu. La incinerare, apa reziduală este introdusă în stare dispersată. La temperatură înaltă (900—1000°C) impurităţile organice din apă ard, dînd produşi de oxidare completă, iar cele minerale formează particule solide sau topite. Consumul mare de căldură constituie principalul impediment al metodei. Metoda este aplicabilă pentru cantităţi mici de ape reziduale, la extragerea impurităţilor minerale valoroase, în cazul disponibilităţii de reziduuri industriale fierbinţi (de exemplu gaze evacuate) care se pot utiliza în locul combustibilului. Pentru incinerare se folosesc cuptoare cu strat fluidizat, cuptoare ciclonice etc.

Oxidarea umedă este procedeul de e. prin oxidare termică a apelor reziduale, care constă din oxidarea cu oxigen din aer a impurităţilor organice la temperatură medie (de pînă la 350°C) şi o presiune ridicată, care asigură menţinerea apei în stare lichidă. Consumul de căldură este mai scăzut, datorită absenţei evaporării apei şi a încălzirii vaporilor. Oxidarea impurităţilor organice din apele reziduale decurge parţial sau total, pînă la acizi carboxilici şi alţi intermediari.

Oxidarea termocatalitică în fază de vapori este un procedeu de e. a apelor reziduale destinat cu precădere pentru e. apelor reziduale care conţin ca poluanţi substanţe organice volatile. Vaporii de apă reziduală, gazele şi aerul se încălzesc, iar amestecul este trecut în aparatul de contact umplut cu catalizator. Catalizatorii sînt aleşi în funcţie de natura impurificatorilor. De exemplu, pentru ape uzate cu încărcare mare, de pînă la 50 g/l, substanţe organice (acetonă, fenol, poliformaldehidă, ş.a.) se pot efectua oxidări în prezenţa catalizatorului cuprocromic, minereu de mangan, oxid de cupru. Dintre alte procedee de e. aplicabile pentru cazuri particulare amintim: trecerea impurificatorilor organici în produşi uşor separabili, de exemplu prin esterificare, formarea de combinaţii greu solubile, polimerizare şi policondensare etc.

Electrocoagularea este un procedeu de e. electrochimică prin separarea poluanţilor împreună cu coagulantul generat. Sub termenul de electrocoagulare se înţelege totalitatea interacţiunilor care decurg asupra apei tratate, condiţionate de electroliza sa în celulă cu anozi solubili (aluminiu, fier, aliaje), cu urmare a dizolvării electrozilor, generîndu-se ioni coagulantului. Formarea produşilor de hidroliză şi coagularea decurg în spaţiul dintre electrozi. Generarea hidroxizilor cu structură dezordonată, suprafaţă specifică mare şi capacităţi de sorbţie superioare, cît şi modificări ale impurificatorilor (sorbatului), ca urmare a proceselor de electrozi, conferă electrocoagulării eficienţe de e. ridicate, mai mari decît la coagularea cu reactivi. Domeniul de aplicare corespunde e. apelor reziduale cu conţinut de suspensii, poluanţi organici solubili (coloranţi, fenoli etc.) şi poluanţi anorganici (Cr(VI) şi alte metale grele). Procedeul, dezvoltat predominant pentru e. apelor reziduale, poate fi aplicat şi la purificarea apelor de suprafaţă (limpezire, decolorare, deferizare, desilicizare ş.a.), respectiv la pretratarea lor în tehnologii de obţinere a apei deionizate.

Electroflotaţia este procedeul de e. a apelor prin flotaţie, cu ajutorul microbulelor de gaz (hidrogen, oxigen) generate electrochimic. În celulele de electroflotaţie se folosesc anozi insolubili (grafit, titan platinat, dioxid de plumb, ADS — v. şi *Anod*). Microbulele generate, ale căror caracteristici pot fi influenţate prin condiţiile de electroliză, destabilizează sistemul, impurificatorii fiind colectaţi în spuma flotată. Electrozii sînt plasaţi astfel încît să permită parcurgerea lichidului de către microbulele de gaz. *Electroflotocoagularea*, cunoscută şi sub denumirea de electro-coagulo-floculaţie (elcoflot), este procedeul de e. prin separare, care combină efectele electrocoagulării şi electroflotaţiei, în celule adecvate cu anozi solubili. Domenii de aplicare a electroflotaţiei şi electroflotocoagulării la e. apelor reziduale : îndepărtarea uleiurilor, a substanţelor grase şi organice din industria alimentară, a substanţelor poluante din industria hîrtiei, a fosfaţilor, a ionilor de metale grele ş.a. Avantaje ale procedeelor electrochimice de e. prin separare : compactitatea instalaţiilor, conducerea uşoară a proceselor, posibilităţile de automatizare, eficienţă ridicată, spectru larg de aplicare, ş.a.

Extragerea şi recuperarea metalelor prin depunere catodică, aplicată pentru e. apelor reziduale a devenit un procedeu actual datorită elaborării celulelor cu electrozi tridimensionali (electrozi în pat fix sau fluidizat), respectiv a celulelor de construcţie specială (cu membrane schimbătoare de ioni, cu regim hidrodinamic îmbunătăţit) ca : Enviro-Cell, Swiss-Roll Cell, celule pompă ş.a. Metalul se poate obţine ca atare sau se pot obţine concentrate neimpurificate, disponibile pentru valorificare. Eficienţa şi costurile sînt competitive cu schimbul ionic. Concentraţiile reziduale după epurare pot ajunge la valori de ppm sau ppb (Cu^{2+} — 0,1 ppm ; $Cu^{2+} + Zn^{2+}$ — — 0,06 ppm ; Hg^{2+} — 0,05 ppm, 5 ppb ; Cd^{2+} — 0,06 ppm, etc.).

Electrodializa (v. şi *Demineralizarea apei*) poate fi folosită ca un procedeu electrochimic cu membrane schimbătoare de ioni, la e. apelor cu conţinut de ioni de metale grele, de exemplu Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, ş.a.

Oxidarea electrochimică aplicată la e. apelor reziduale constituie un procedeu energic de degradare a poluanţilor, ducînd fie la transformarea, fie la distrugerea lor avansată (pînă la CO_2, H_2O ş.a.). Se utilizează anozi insolubili (grafit, dioxid de plumb, titan activat), iar celula poate fi fără sau cu diafragmă. În unele cazuri reducerea catodică a poluanţilor favorizează oxidarea anodică ulterioară. Frecvent, oxidarea decurge direct la anod sau şi în volumul soluţiei cu oxidant generat electrochimic (de exemplu „clor activ"). Domenii de aplicare : e. apelor reziduale cu conţinut de poluanţi organici — fenoli, produşi intermediari, coloranţi, compuşi organici cu sulf, cianuri, ş.a. Oxidarea electrochimică poate constitui un procedeu de preepurare, iar în unele cazuri un procedeu de e. avansată.

Dezinfecţia apelor reziduale reprezintă procesul de îndepărtare a microorganismelor patogene din aceste ape. Spre deosebire de sterilizare, care urmăreşte distrugerea tuturor microorganismelor (bacterii, alge, viruşi, spori etc.), dezinfecţia apelor reziduale are drept scop reducerea încărcării bacteriene a unor ape reziduale cu potenţial patogen, cum sînt : ape reziduale din industria fermentativă, de la abatoare, creşterea animalelor, fabrici de conserve etc. În practică e. procesul se realizează cu oxidanţi chimici ca ozon, clor, dioxid de clor,

brană cel mai comun dar sînt utilizate şi membrane realizate din compozite (de exemplu poliamidă pe polisulfonă, triacetat de celuloză pe polisulfonă ş.a.). Aplicaţii industriale ale osmozei inverse : obţinere de apă (purificată) pentru industria electronică de materiale semiconductoare ; e. apelor reziduale cu conţinut de ioni, de metale grele, de exemplu Ni^{2+}, îndepărtarea compuşilor toxici din apă ş.a. Ultrafiltrarea este procedeul de membrană aplicabil pentru separarea soluţiilor a căror presiune osmotică este mică şi se aplică la separarea substanţelor relativ macromoleculare, particule în suspensie, coloizi, ş.a. *Dializa Donnan* (v. şi *Dializă*) este procedeul de membrană care nu necesită aplicarea unui potenţial electric extern ; forţa motrice de transfer prin membrană este funcţie de diferenţa activităţilor ionilor în cele două soluţii dispuse de o parte şi de alta. Disponibilităţi de aplicare, testate cu utilizare de membrane NAFION : îndepărtarea cesiului-137 şi a mercurului, îndepărtarea stronţiului-90 din apele reziduale diluate, separarea argintului şi cuprului ş.a.

Procedee de oxidare termică (v. şi *Oxidare*) sînt procedeele de e. (denocivizare) a apelor reziduale prin „ardere". În cadrul acestei grupe de procedee se disting : oxidarea în fază de vapori (incinerarea), oxidarea în fază lichidă şi de asemenea oxidarea catalitică în fază de vapori. Oxidantul îl constituie oxigenul din aer. În funcţie de gradul de încărcare a apei, nu se necesită combustibil suplimentar în cazul apelor puternic încărcate organic (capacitate calorică mai mare de 8,4 J/kg.), sau se necesită adaus de combustibil pentru celelalte ape. Denocivizarea termică a apelor reziduale poate decurge cu sau fără formare de reziduu. La incinerare, apa reziduală este introdusă în stare dispersată. La temperatură înaltă (900—1000°C) impurităţile organice din apă ard, dînd produşi de oxidare completă, iar cele minerale formează particule solide sau topite. Consumul mare de căldură constituie principalul impediment al metodei. Metoda este aplicabilă pentru cantităţi mici de ape reziduale, la extragerea impurităţilor minerale valoroase, în cazul disponibilităţii de reziduuri industriale fierbinţi (de exemplu gaze evacuate) care se pot utiliza în locul combustibilului. Pentru incinerare se folosesc cuptoare cu strat fluidizat, cuptoare ciclonice etc.

Oxidarea umedă este procedeul de e. prin oxidare termică a apelor reziduale, care constă din oxidarea cu oxigen din aer a impurităţilor organice la temperatură medie (de pînă la 350°C) şi o presiune ridicată, care asigură menţinerea apei în stare lichidă. Consumul de căldură este mai scăzut, datorită absenţei evaporării apei şi a încălzirii vaporilor. Oxidarea impurităţilor organice din apele reziduale decurge parţial sau total, pînă la acizi carboxilici şi alţi intermediari.

Oxidarea termocatalitică în fază de vapori este un procedeu de e. a apelor reziduale destinat cu precădere pentru e. apelor reziduale care conţin ca poluanţi substanţe organice volatile. Vaporii de apă reziduală, gazele şi aerul se încălzesc, iar amestecul este trecut în aparatul de contact umplut cu catalizator. Catalizatorii sînt aleşi în funcţie de natura impurificatorilor. De exemplu, pentru ape uzate cu încărcare mare, de pînă la 50 g/l, substanţe organice (acetonă, fenol, poliformaldehidă, ş.a.) se pot efectua oxidări în prezenţa catalizatorului cuprocromic, minereu de mangan, oxid de cupru. Dintre alte procedee de e. aplicabile pentru cazuri particulare amintim: trecerea impurificatorilor organici în produşi uşor separabili, de exemplu prin esterificare, formarea de combinaţii greu solubile, polimerizare şi policondensare etc.

Electrocoagularea este un procedeu de e. electrochimică prin separarea poluanţilor împreună cu coagulantul generat. Sub termenul de electrocoagulare se înţelege totalitatea interacţiunilor care decurg asupra apei tratate, condiţionate de electroliza sa în celulă cu anozi solubili (aluminiu, fier, aliaje), ca urmare a dizolvării electrozilor, generîndu-se ionii coagulantului. Formarea produşilor de hidroliză şi coagularea decurg în spaţiul dintre electrozi. Generarea hidroxizilor cu structură dezordonată, suprafaţă specifică mare şi capacităţi de sorbţie superioare, cît şi modificări ale impurificatorilor (sorbatului), ca urmare a proceselor de electrozi, conferă electrocoagulării eficienţe de e. ridicate, mai mari decît la coagularea cu reactivi. Domeniul de aplicare corespunde e. apelor reziduale cu conţinut de suspensii, poluanţi organici solubili (coloranţi, fenoli etc.) şi poluanţi anorganici (Cr(VI) şi alte metale grele). Procedeul, dezvoltat predominant pentru e. apelor reziduale, poate fi aplicat şi la purificarea apelor de suprafaţă (limpezire, decolorare, deferizare, desilicieere ş.a.), respectiv la pretratarea lor în tehnologii de obţinere a apei deionizate.

Electroflotaţia este procedeul de e. a apelor prin flotaţie, cu ajutorul microbulelor de gaz (hidrogen, oxigen) generate electrochimic. În celulele de electroflotaţie se folosesc anozi insolubili (grafit, titan platinat, dioxid de plumb, ADS — v. şi *Anod*). Microbulele generate, ale căror caracteristici pot fi influenţate prin condiţiile de electroliză, destabilizează sistemul, impurificatorii fiind colectaţi în spuma flotată. Electrozii sînt plasaţi astfel încît să permită parcurgerea lichidului de către microbulele de gaz. *Electroflotocoagularea*, cunoscută şi sub denumirea de electro-coagulo-floculaţie (elcoflot), este procedeul de e. prin separare, care combină efectele electrocoagulării şi electroflotaţiei, în celule adecvate cu anozi solubili. Domenii de aplicare a electroflotaţiei şi electroflotocoagulării la e. apelor reziduale : îndepărtarea uleiurilor, a substanţelor grase şi organice din industria alimentară, a substanţelor poluante din industria hîrtiei, a fosfaţilor, a ionilor de metale grele ş.a. Avantaje ale procedeelor electrochimice de e. prin separare : compactitatea instalaţiilor, conducerea uşoară a proceselor, posibilităţile de automatizare, eficienţă ridicată, spectru larg de aplicare, ş.a.

Extragerea şi recuperarea metalelor prin depunere catodică, aplicată pentru e. apelor reziduale a devenit un procedeu actual datorită elaborării celulelor cu electrozi tridimensionali (electrozi în pat fix sau fluidizat), respectiv a celulelor de construcţie specială (cu membrane schimbătoare de ioni, cu regim hidrodinamic îmbunătăţit) ca : Enviro-Cell, Swiss-Roll Cell, celule pompă ş.a. Metalul se poate obţine ca atare sau se pot obţine concentrate neimpurificate, disponibile pentru valorificare. Eficienţa şi costurile sînt competitive cu schimbul ionic. Concentraţiile reziduale după epurare pot ajunge la valori de ppm sau ppb (Cu^{2+} — 0,1 ppm ; $Cu^{2+} + Zn^{2+}$ — — 0,06 ppm ; Hg^{2+} — 0,05 ppm, 5 ppb ; Cd^{2+} — 0,06 ppm, etc.).

Electrodializa (v. şi *Demineralizarea apei*) poate fi folosită ca un procedeu electrochimic cu membrane schimbătoare de ioni, la e. apelor cu conţinut de ioni de metale grele, de exemplu Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, ş.a.

Oxidarea electrochimică aplicată la e. apelor reziduale constituie un procedeu energic de degradare a poluanţilor, ducînd fie la transformarea, fie la distrugerea lor avansată (pînă la CO_2, H_2O ş.a.). Se utilizează anozi insolubili (grafit, dioxid de plumb, titan activat), iar celula poate fi fără sau cu diafragmă. În unele cazuri reducerea catodică a poluanţilor favorizează oxidarea anodică ulterioară. Frecvent, oxidarea decurge direct la anod sau şi în volumul soluţiei cu oxidant generat electrochimic (de exemplu „clor activ"). Domenii de aplicare : e. apelor reziduale cu conţinut de poluanţi organici — fenoli, produşi intermediari, coloranţi, compuşi organici cu sulf, cianuri, ş.a. Oxidarea electrochimică poate constitui un procedeu de preepurare, iar în unele cazuri un procedeu de e. avansată.

Dezinfecţia apelor reziduale reprezintă procesul de îndepărtare a microorganismelor patogene din aceste ape. Spre deosebire de sterilizare, care urmăreşte distrugerea tuturor microorganismelor (bacterii, alge, viruşi, spori etc.), dezinfecţia apelor reziduale are drept scop reducerea încărcării bacteriene a unor ape reziduale cu potenţial patogen, cum sînt : ape reziduale din industria fermentativă, de la abatoare, creşterea animalelor, fabrici de conserve etc. În practica e. procesul se realizează cu oxidanţi chimici ca ozon, clor, dioxid de clor,

brom, iod, agenți superficial activi etc., și este influențat de numeroși factori, printre care cei mai importanți sînt : concentrația agentului de dezinfecție, *p*H, temperatură, concentrația substanțelor prezente ș.a. Cel mai utilizat agent de dezinfecție pentru apele uzate este clorul care acționează ca dezinfectant prin intermediul HOCl format în reacția : $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$. Avînd în vedere faptul că acidul hipocloros nedisociat este cel care determină efectul germicid al clorului și că gradul de disociere al acestuia în H^+ și OCl^- este dependent de *p*H, importanța *p*H-ului este esențială în procesul de dezinfecție cu clor. Cinetica dezinfecției cu clor este determinată, pe de o parte, de viteza de difuziune a agentului oxidant prin membrana celulară, iar pe de altă parte de viteza de reacție a acestuia asupra metabolismului celulei, de inhibare enzimatică. În timpul dezinfecției cu clor acesta reacționează și cu impurificatorii organici și anorganici din apă. Cu substanțele anorganice clorul reacționează rapid, consumîndu-se stoechiometric în reacții de oxidare a acestora. În prezența NH_3 și a unor compuși organici, comportarea Cl_2 ca și dezinfectant se schimbă ducînd la modificarea procesului de clorurare. Reacțiile clorului cu azotul amoniacal și azotul legat organic duc la formarea unor compuși intermediari, cunoscuți în mod obișnuit sub numele de clor legat sau clor combinat. În reacția clorului cu amoniacul rezultă cloramine caracterizate printr-un caracter bactericid mai slab decît al clorului. Pentru folosințe largi este recomandabilă utilizarea clorului lichefiat, iar pentru instalații mici și în situații neprevăzute pot fi folosite cu rezultate satisfăcătoare : hipoclorit de calciu, hipoclorit de sodiu, clorură de var.

E. *biologică* a apelor uzate se poate realiza în două variante : e. biologică naturală și e. biologică artificială, sau cu nămol activ. E. biologică naturală se realizează funcție de natura apei uzate și condiții prin : a) Cîmpuri de irigare și filtrare. Mediul filtrant îl constituie solul pe care se împrăștie apa uzată. La suprafața solului se formează o membrană mucilaginoasă, care reține substanțele din apele uzate, care sînt supuse apoi în prezența aerului și microorganismelor unui proces de transformare și eliminare. Apele uzate se pot utiliza și pentru irigații, substanțele hrănitoare din ele putînd fi asimilate de plante. Se poate aplica acest procedeu apelor uzate ce conțin substanțe fertilizante, ca apele menajere, sau ape uzate din industria alimentară, sau de la unitățile agrozootehnice. b) Iazuri și heleștee de oxidare, care au ca scop tot o e. biologică a apelor uzate. Sînt lagune de ape uzate sau lacuri mari superficiale, în care oxidarea este determinată de transferul de oxigen, procesul fiind aerob. Transferul de oxigen are loc la suprafață, care de obicei este agitată de vînt. La fund se depune un mîl care poate fi îndepărtat ocazional. Funcționează ca o cameră de sedimentare și stabilizare. Stabilizarea se face de către bacterii. În unele cazuri, funcție de proveniența apelor uzate, aceste iazuri pot fi utilizate pentru creșterea peștilor. Heleșteele de oxidare apar în multe cazuri ca etapă de tratament în e. terțiară a apelor uzate. c) Se mai pot utiliza pentru e. apelor uzate filtre de nisip lente, ca la filtrarea apei potabile, pe suprafața cărora se formează o membrană biologică. Se pot trata numai ape uzate cu turbiditate foarte mică, care conțin substanțe organice dar nu conțin nici coagulanți (care colmatează nisipul), nici clor care distruge stratul activ. E. biologică artificială se realizează cu filtre biologice sau biofiltre și prin bazine cu nămol activ sau bazine cu biomasă în suspensie. Filtrul biologic realizează e. apelor uzate prin filtrare pe diferite medii filtrante ca piatră spartă, cărămidă, cocs, zgură sau bucăți de material plastic. Dimensiunea granulelor de material filtrant este de 25—100 mm, adîncimea filtrului a cărui secțiune este circulară sau dreptunghiulară (fig. 4), este de 2—4 m. Bucățile de material filtrant se împachetează suficient de lejer, pentru a permite circulația apei de sus în jos și a aerului de jos în sus și pentru a preîntîmpina obturarea cu nămol biologic. Distribuția apei de deasupra filtrului se realizează prin distribuitoare cum sînt conductele perforate circulînd pe poduri ru-

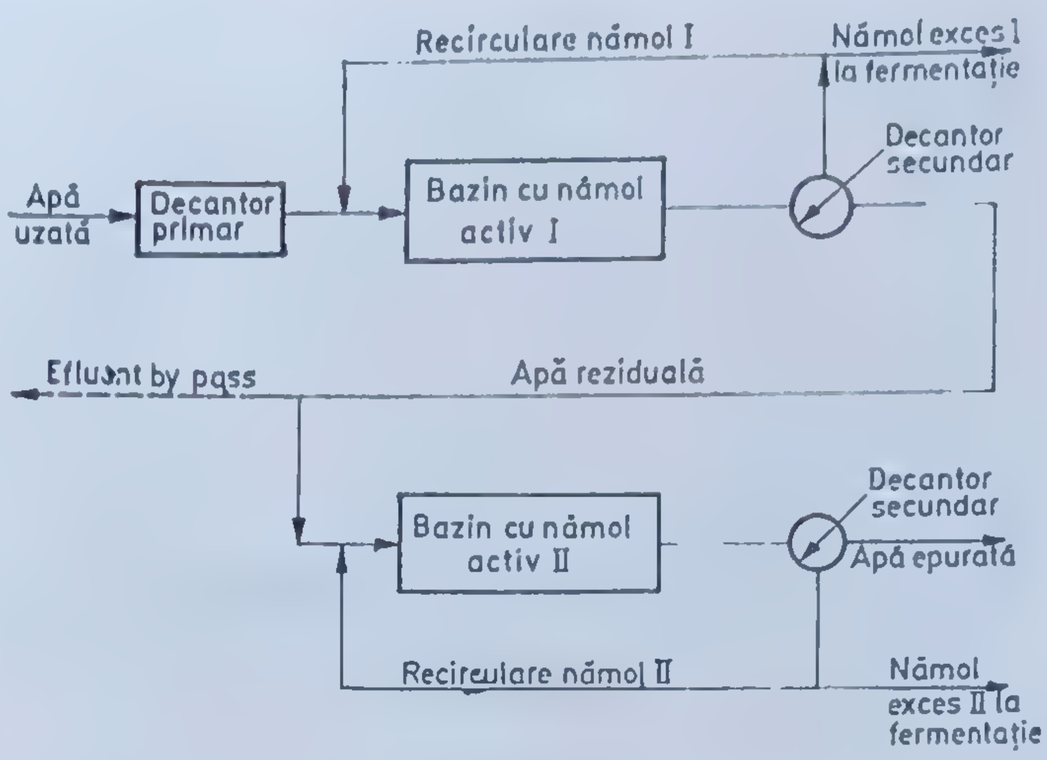


Fig. 4. Epurarea apei de canal în bazine cu nămol activ în două trepte.

lante, duze, jgheaburi basculante sau rotative. Circulația aerului poate fi naturală sau forțată cu ajutorul unor ventilatoare. Apa filtrată și e. se colectează în jgheaburi de unde merge la decantoare secundare. Pe filtru, după o perioadă de două-trei săptămîni se formează o membrană biologică sub forma unui biofilm, formată din materiile organice din apele uzate și bacterii aerobe care adsorb și asimilează substanțele din ape transformîndu-le în compuși netoxici. Al doilea tip de e. biologică artificială se realizează prin procese cu nămol activ sau activat. Acest procedeu constă dintr-un reactor biologic aerob, în care microorganismele plutesc liber în lichidul aerat, sub formă de mici flocoane sau flocule biologice. Procedeul reproduce industrial efectul epurator al rîurilor. Acesta este principalul procedeu de e. biologică a apelor uzate. Procesul cu nămol activ a operat inițial ca un sistem prin umplere și golire. Cercetări ulterioare au arătat că procesul poate fi continuu. Acest proces include : 1—recircularea unei părți din nămolul activ de la decantoarele secundare la bazinul în care intră apa de canal proaspătă și descărcarea excesului de nămol de fermentare ; 2—aerarea amestecului de nămol-apă de canal pentru a realiza e. ; 3—sedimentarea secundară a efluentului de la bazinul de aerare pentru îndepărtarea nămolului. Această etapă este necesară pentru îndepărtarea materialelor organice transferate de la apa de canal la masa celulară. Floculele de microorganisme se formează în apa de canal prin creșterea bacteriilor filamentoase și unicelulare aerobe. Sursa de alimentare și energie a acestora o constituie materiile organice din apa de canal, care astfel sînt transformate în substanțe minerale. Un aranjament al e. apei de canal în bazine cu nămol activ în două trepte este redat în fig. 5. Nămolul recirculat are rolul de a accelera creșterea-floculelor de bacterii. În plus permite controlul și reglarea concentrației floculelor. Cantitatea de nămol recirculat variază între 10—30% din cel sedimentat, funcție de conținutul de suspensii în apele de canal, care variază de la 600—4000 mg/l masă uscată. Bazinele cu nămol activ au formă alungită, lungimi de 30...100 m, lățimi de 6...10 m și adîncimi de 3...4,5 m și au drept dispozitive de aerare conducte găurite sau plăci poroase de-a lungul lungimii bazinului, prin care se insuflă aer, provenit de la compresor (fig. 6). Deoarece procesul este strict aerob, necesarul de oxigen este mare și dificil de satisfăcut datorită solubilității sale scăzute în apă. Aerul introdus are trei funcțiuni : 1 — asigură transferul oxigenului la apa reziduală și menține condiții aerobe ; 2 — produce amestecarea intimă a floculelor și apei de canal ; 3 — menține floculele în suspensie. Aerul este introdus în așa fel încît să creeze un curent în spirală care să favorizeze amestecarea și să elimine spațiile moarte. Aerarea se poate face atît cu aer

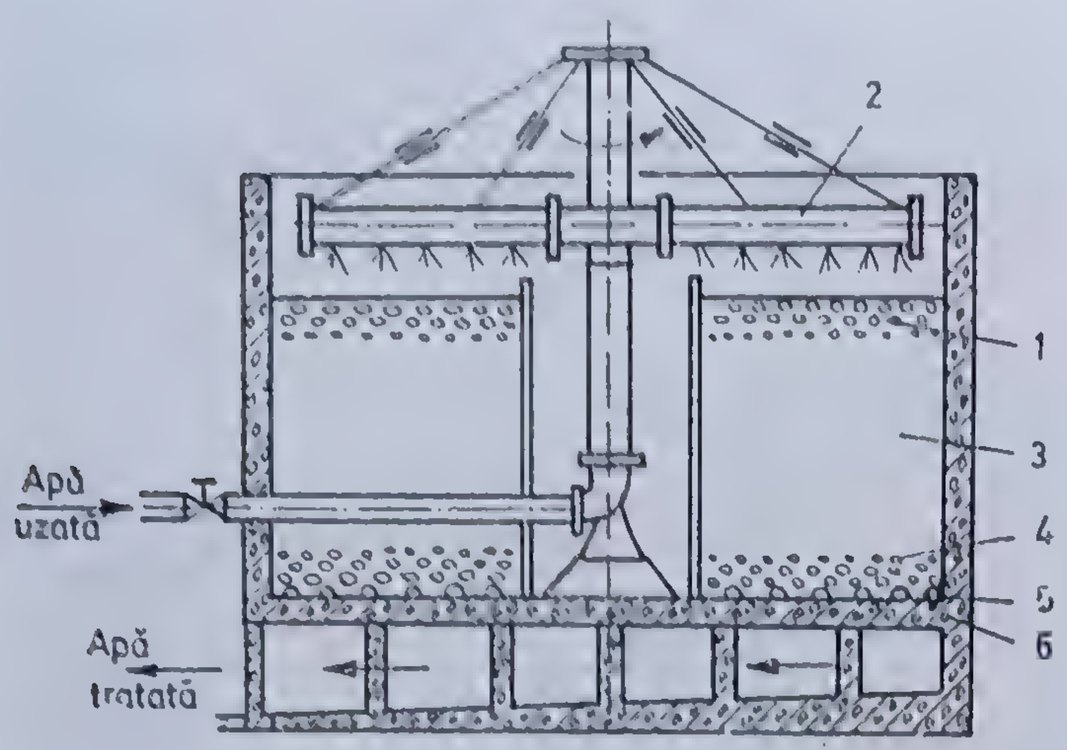


Fig. 5. Filtru biologic:
1 — strat de repartiție; 2 — distribuitor; 3 — strat util; 4 — strat filtrant; 5 — fund drenant; 6 — construcție din beton;

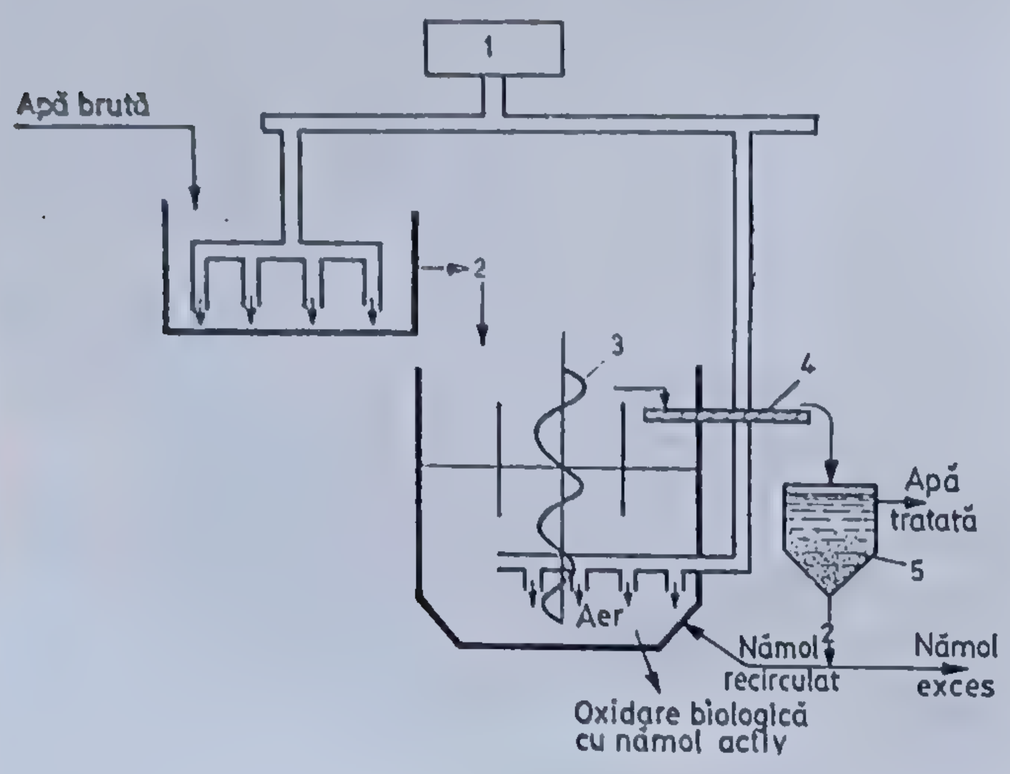


Fig. 6. Schema epurării biologice cu nămol activ:
1 — compresor; 2 — pompă; 3 — elevator; 4 — bandă transportoare; 5 — decantor secundar;

comprimat (aerare pneumatică) cît și prin circularea apei reziduale la suprafață sau prin răspîndirea în bule fine a apei la suprafață (aerare mecanică). Deoarece procesul cu nămol activ este un proces microbiologic, prezintă mare importanță factorii care promovează sau inhibă creșterea microorganismelor: *p*H-ul, temperatura și potențialul de oxido-reducere. Procedeul admite numeroase variante care se pot clasifica, în primul rînd, în funcție de încărcătura biologică ($CBO_5 m^3 \cdot zi$). Condițiile principale pentru asigurarea unei dezvoltări corespunzătoare a nămolului sînt: asigurarea unui raport optim ape de epurat: azot: fosfor. Cantitățile considerate optime se fixează în raport de încărcarea organică la următoarele valori față de CBO_5; $P : CBO_5 = 1 : 100$; $N : CBO_5 = 5 : 100$. Dacă aceste rapoarte nu sînt optime se constată o perturbare a procesului de e. biologică — decantare secundară, pusă în evidență de scăderea randamentului de e. și îmbolnăvirea nămolului (ridicarea la suprafață, nedecantare); lipsa oricăror elemente care pot otrăvi nămolul activ (As, Pb); asigurarea unei constanțe a alcalinității apelor uzate, optimă între *p*H = 7—8; menținerea unei temperaturi constante între +10 și +30°C; asigurarea unei concentrații de nămol activ în cuvele de aerare de 3—4,5 g/l prin recircularea nămolului de la decantoarele secundare. Un procedeu mai nou de e. biologică a apelor uzate orășenești și industriale este procedeul cu puț adînc I.C.I. Acesta reprezintă un sistem de aerare de mare intensitate, care consumă puțină energie și realizează e. apelor uzate cu ajutorul nămolului activ. Puțul (fig. 7), de

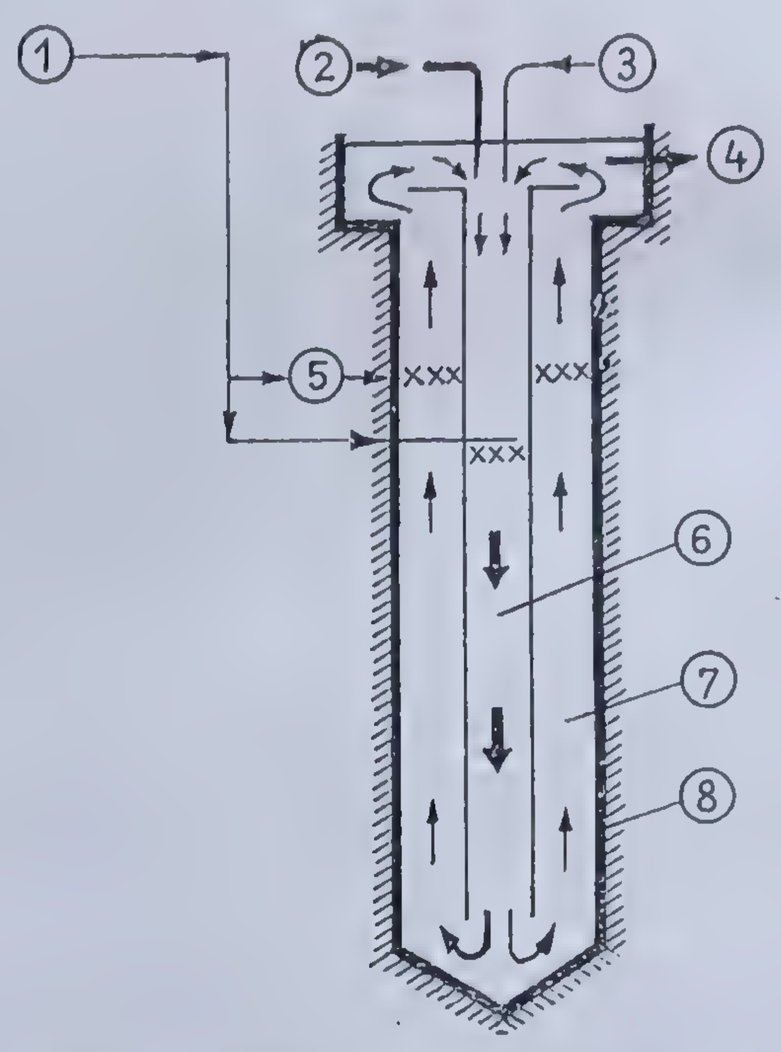


Fig. 7. Epurarea biologică în sistem cu puț adînc:
1 — aer comprimat; 2 — alimentare apă uzată; 3 — reciclarea nămolului; 4 — ieșirea suspensiei de nămoluri biologice; 5 — injecție aer pentru amorsare; 6 — puț de coborîre central; 7 — zonă inelară de revenire la suprafață; 8 — etanșeitatea puțului.

adîncime 50—150 m, are o conductă centrală care conduce suspensia apă uzată-nămol activ la fundul puțului, de unde revine prin spațiul inelar la suprafață și merge la decantare. Ca și la metodele clasice, o parte din nămol se recirculă la puț. Aerul comprimat introdus la cca 1/3 din adîncimea totală este antrenat de apa uzată, a cărei viteză este de 1/2 m/s, pînă la fundul puțului (bulele de aer au o viteză de ridicare de maxim 0,3 m/s). Aerul introdus asigură omogenitatea și turbulența optime procesului de biodegradare. Se realizează o reducere de peste 90% CBO și peste 70% CCO. Prezintă avantajul unor suprafețe mici de teren și lipsei de mirosuri și aerosoli. Procedeul „Oxitron" realizează e. biologică în strat fluidizat de nisip în curent de apă uzată. Ca și la biofiltre pe particulele de nisip de 0,4 mm diametru, se formează membrane biologice stabile. Procedeul permite expunerea unor suprafețe de ordinul a 3000 m^2/m^3 din volumul reactorului a cărui înălțime este de 6...8 m. Procesul este utilizat pentru reducerea CBO_5 dar se pot realiza și e. pentru nitrificare aerobă și denitrificare anaerobă. Consumul de oxigen fiind foarte mare, se utilizează pentru procesul aerob, oxigen pur, care se consumă în proporție de 90%. Prezintă avantajul unor spații mici și a unei mari eficiențe (îndepărtează 90% CBO_5 în mai puțin de 15 minute). Decantoarele secundare, după filtrele biologice, sau bazinele cu nămol activ, sînt similare decantoarelor primare. Au ca scop reținerea flocoanelor de nămol activ. Timpul de traversare a apei prin decantoarele secundare este similar cu cel din decantoarele primare (1—2 h).

Fermentarea și îndepărtarea nămolului. Nămolul putrescibil colectat trebuie să fie eliminat leftin și eficient. Nămolul poate proveni din decantoarele secundare, decantoarele pri-

mare, de la filtrele biologice, nămolul activ de exces, de la procesele de precipitare chimică. Nămolul brut conține 95% apă care este greu de îndepărtat. Procedeul cel mai utilizat este fermentarea anaerobă în reactoare biologice anaerobe unde biomasa este menținută în suspensie într-un mediu concentrat, în absența aerului și luminii. Este practic singurul procedeu de tratament al nămolurilor primare și secundare sau al lichidelor reziduale foarte concentrate. Degradarea nămolului este asigurată de o floră bacteriană complexă și se caracterizează prin: metabolism anaerob, cu eliminarea unei mici cantități de energie, deci care nu provoacă decît o mică formare de biomasă; transformarea majorității carbonului organic în gaz (CO_2, CH_4); temperatura favorizează procesul, cel mai frecvent lucrîndu-se între 28—35°C; agitarea nămolului favorizează fermentarea uniformă. Instalațiile uzuale de fermentare anaerobă sînt fosele septice și Imhoff și digestoarele anaerobe. Fosa septică (fig. 8) realizează digerarea la rece, combinată cu o decantare. Nămolul sedimentat fermentează timp de cîteva luni (cca 6), la temperatura mediului ambiant. Se utilizează pentru volume mici de efluent și în unele cazuri este urmată de un biofiltru. Fosa Imhoff realizează aceleași operații ca fosa septică la rece dar în compartimente distincte (fig. 9). Digestoarele anaerobe (fig. 10) realizează fermentarea eficientă a nămolului, utilizînd încălzirea lui în schimbătoare de căldură exterioare cu recirculare la bazin. Se realizează în acest fel o amestecare mai eficientă a nămolului, reducîndu-se cantitatea de nămol fermentat necorespunzător, și se asigură o temperatură mai uniformă în bazin, reducînd timpul de fermentare. Fermentarea se realizează în 20—25 zile. Gazul de nămol cunoscut și sub numele de biogaz care în naștere în timpul fermentării conține 72% metan și 28% dioxid de carbon cu urme de hidrogen sulfurat. Se produce cca 0,3 m^3 gaz/m^3 de nămol fermentat, gaz suficient pentru încălzirea nămolului la temperatura de fermentație, încălzirea clădirilor aferente instalației, producerea de apă caldă. *Îndepărtarea nămolului*. Fermentarea nămolului este efectuată în scopul reducerii volumului și a numărului de patogeni. Nămolul proaspăt este de culoare gri cu miros dezagreabil și poate fi ușor pompat. Nămolul fermentat este de culoare neagră, inert, dar conține încă multă apă (cca. 80%). Nămolul fermentat poate fi deshidratat prin uscare pe straturi de nisip deschise sau închise. Straturile de nisip deschise sînt expuse la atmosferă, iar uscarea este determinată atît de drenajul în strat cît și de evaporare. În al doilea caz straturile de nisip sînt incinte închise la temperaturi mai mari (pînă la 300°C). În ambele cazuri nămolul este lăsat să curgă peste stratul de nisip și menținut timpul necesar, după care nămolul uscat este îndepărtat și poate fi utilizat ca îngrășămînt de calitate inferioară sau incinerat. Incineratoarele sînt cuptoare etajate în strat fluidizat sau cu pulverizare în flacără. O instalație de incinerare a nămolului este formată în principal din incineratorul cu pat fluidizat și cu sistemul său de alimentare a nămolului, un schimbător de căldură pentru încălzirea aerului de combustie, prin contact indirect cu gazele arse de evacuare la coș și un sistem de filtru cu saci pentru reținerea uscată a resturilor neutre de nămol.

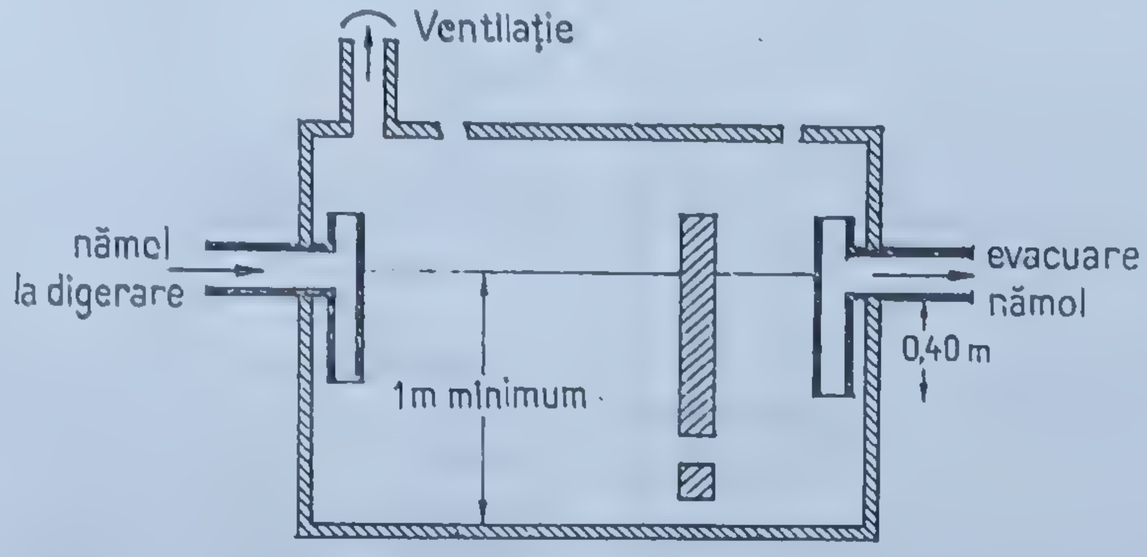


Fig. 8. Fosa septică.

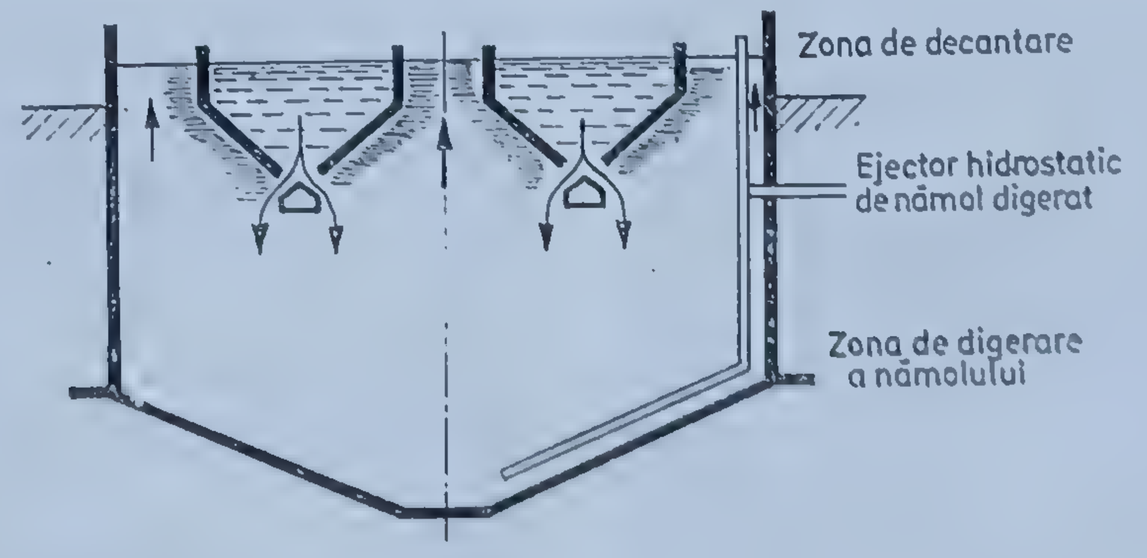


Fig. 9. Fosa Imhoff.

Stratul fluidizat este format din particule de nisip silicios, antrenate de curentul ascendent de aer într-o mișcare turbulentă. Temperatura în strat este 750—800°C; pentru deshidratare se mai pot utiliza centrifuge, filtre în vid și filtru presă care reduc parțial umiditatea. Oxidarea cu aer umed a nămolului la temperaturi de 150—200°C și presiuni de 10—100 atm realizează oxidarea compușilor organici. Este o oxidare chimică cu mare eficacitate, cantitatea de aer pentru oxidare fiind determinată de CCO. Filtrarea cu filtre lente sau rapide cu medii filtrante nisip sau medii mixte reduce CBO.

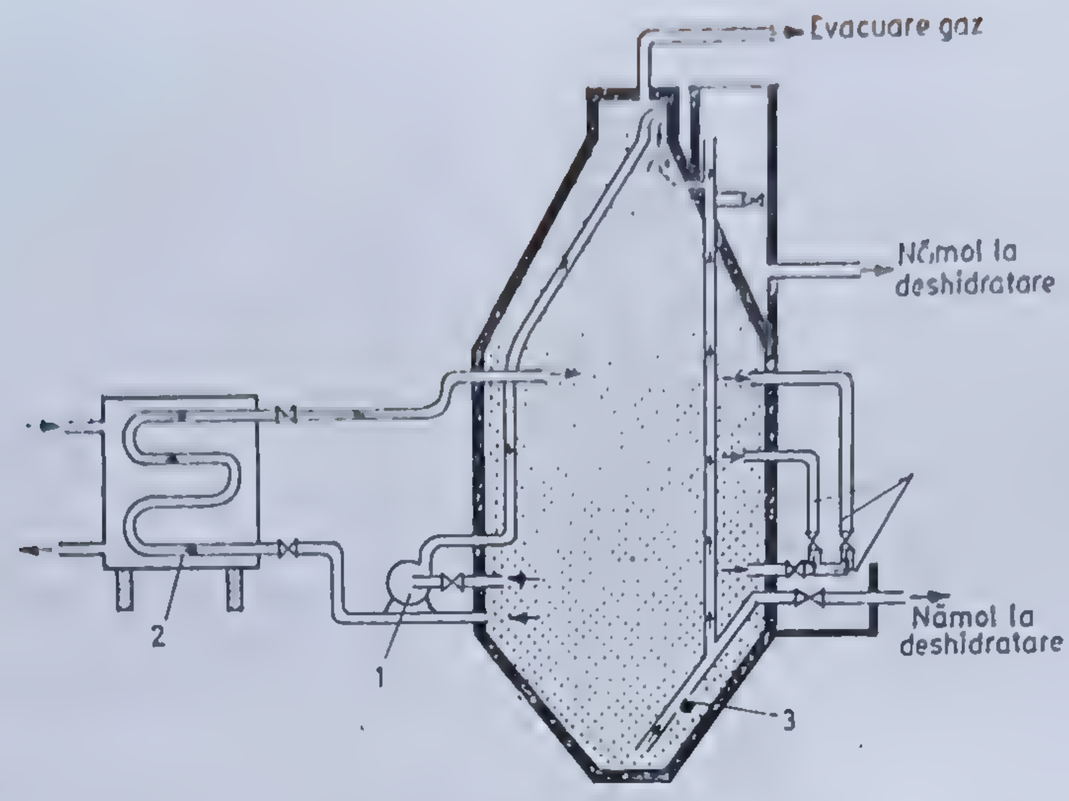


Fig. 10. Digerarea anaerobă a nămolului : 1 — pompă de circulaţie a nămolului ; 2 — schimbător de căldură ; 3 — evacuare nămol digerat ; 4 — prize de probă.

E. gazelor (sin. *depoluarea gazelor*)

E. gazelor este realizată în scopul evitării poluării atmosferei sau al recuperării unor compuşi din gazele reziduale. În aer se deversează zilnic cantităţi masive de gaze, care conţin diferite impurităţi solide, sau sub formă de gaze sau vapori. Valorile estimate global sînt masive, depăşind 10 miliarde tone, pulberi şi gaze nocive, descărcate anual în atmosferă. Aerul poluat se referă nu numai la prezenţa unor substanţe străine de compoziţia sa, dar şi la schimbări în compoziţie care îl fac impropriu pentru întreţinerea vieţii. Poluanţii evacuaţi în aer pe ansamblul globului se ridică la valori enorme. Astfel, anual, se elimină în aer sute de milioane de tone de plumb, peste $3 \cdot 10^6$ tone hidrogen sulfurat, $2 \cdot 10^8$ tone dioxid de sulf, $2-3 \cdot 10^8$ t monoxid de carbon, $2 \cdot 10^{10}$ t dioxid de carbon, $5{,}3 \cdot 10^7$ t oxizi de azot etc. Principalele surse de poluare a aerului şi natura poluanţilor din ele sînt (v. şi *Poluarea aerului*) : a) Focul este cea mai importantă sursă de poluare. Poluanţii rezultă din arderi complete sau incomplete şi din impurităţi din combustibili şi sînt gaze (CO, CO_2, SO_2, NO_x, H_2S, hidrocarburi policiclice, gudroane) sau solide (particule de cărbune incomplet arse, cenuşă, funingine etc.) ; b) industria deversează în aer o gamă foarte largă de poluanţi gazoşi sau vapori (SO_2, SO_3, NO_x, NH_3, CO, H_2S, halogeni şi acizi halogenaţi, hidrocarburi, diverşi compuşi organici) pe lîngă solide (praf de minereu, ciment, cenuşă etc.) ; c) mijloacele de transport feroviare, navale, aeriene, rutiere sînt şi ele importante surse de poluare prin gazele evacuate care conţin CO, CO_2, plumb, H_2S, NO_x, hidrocarburi nearse şi cancerigene, fum, cenuşă etc. ; d) tutunul, prin numărul mare de fumători poluează atmosfera cu nicotină, CO, fum, hidrocarburi cancerigene. Dioxidul de sulf şi oxizii de azot eliberaţi în atmosferă în urma arderii combustibililor, cărbuni, petrol, gaze naturale, cît şi din procese industriale şi de la autovehicule se combină cu vaporii de apă dînd ploi acide. Precipitaţiile cu aciditate ridicată duc la acidularea apelor terestre şi distrug plantele, în special pădurile. În ultimii 25 ani se apreciază o creştere anuală de 2% a acidităţii ploilor în nordul Europei. Problemele de e. a gazelor reziduale sînt comune mai multor ramuri industriale, dar principiile de bază ale procedeelor de e. sînt specifice fiecărei industrii, fiecărui proces tehnologic. Se poate reduce cantitatea de substanţe poluante în gazele reziduale care se elimină în atmosferă, direct la sursă. Aceasta se poate realiza prin utilizarea de materii prime fără impurităţi, utilitarea tuturor deşeurilor în tehnologii moderne de fabricaţie, epurarea gazelor înaintea evacuării.

Metode de e. *a gazelor reziduale*

Funcţie de natura poluantului, gazele reziduale se împart în gaze ce conţin solide în suspensie (sau aerosoli), ca fum, praf, ceaţă şi gaze care conţin poluanţi gazoşi sub formă de vapori. Metodele de e. a gazelor reziduale vor depinde de natura poluanţilor şi sînt metode pentru îndepărtarea impurităţilor solide şi metode pentru îndepărtarea impurităţilor gazoase sau sub formă de vapori. Metodele utilizate depind de proprietăţile fizico-chimice ale gazelor reziduale (temperatură, presiune, compoziţie, reactivitate etc.) şi de proprietăţile fizico-chimice ale impurităţilor (stare de agregare, natură, compoziţie, dimensiunea particulei etc.). După modul de realizare, metodele de e. pot fi împărţite în : a) metode uscate, ca impactul, centrifugarea, filtrarea, adsorbţia pe solide ; b) metode electrostatice ca : precipitarea electrostatică ; c) metode umede ca : spălarea sau absorbţia în lichide sau soluţii ; d) metode catalitice de e. a gazelor reziduale.

Metode pentru îndepărtarea particulelor solide. Sedimentarea constă în depunerea particulelor solide din gazele reziduale la micşorarea vitezei curentului gazos (3—4 m/s), în camere de dimensiuni mari, aflate pe traiectul conductelor. Se depun particule mai mari de 40—50 μ. Impactul constă în reducerea vitezei şi modificarea direcţiei de curgere, prin introducerea unor suprafeţe plane în calea curentului gazos. Centrifugarea se bazează pe separarea particulelor solide la deplasarea circulară în cicloane, prin introducerea tangenţială la peretele ciclonului a curentului de gaz. Forma cilindrică care se termină într-un trunchi de con şi intrarea tangenţială a gazului obligă particulele solide să se depună sub acţiunea forţei centrifuge şi a gravitaţiei (fig. 11). Praful se colectează în porţiunea conică, iar gazul iese printr-o conductă plasată în centrul cilindrului. Eficienţa reţinerii particulelor mai mari de 2 μ în ciclon este de 65—85%. Filtrarea se bazează pe reţinerea particulelor solide la trecerea prin filtre în formă de saci, tuburi sau canale, din care praful reţinut este îndepărtat periodic prin scuturarea mecanică ca în fig. 12. Filtrele sînt din bumbac, lînă sau fibre sintetice. Structura acestor filtre trebuie să fie uniformă, rezistentă, să permită reţinerea particulelor solide, să permită desprinderea uşoară a particulelor. Eficienţa de reţinere a particulelor în ţesături este peste 90%. Sînt reţinute particule de ordinul micronilor sau chiar submicronice. Se pot utiliza şi filtre umede pentru colectarea

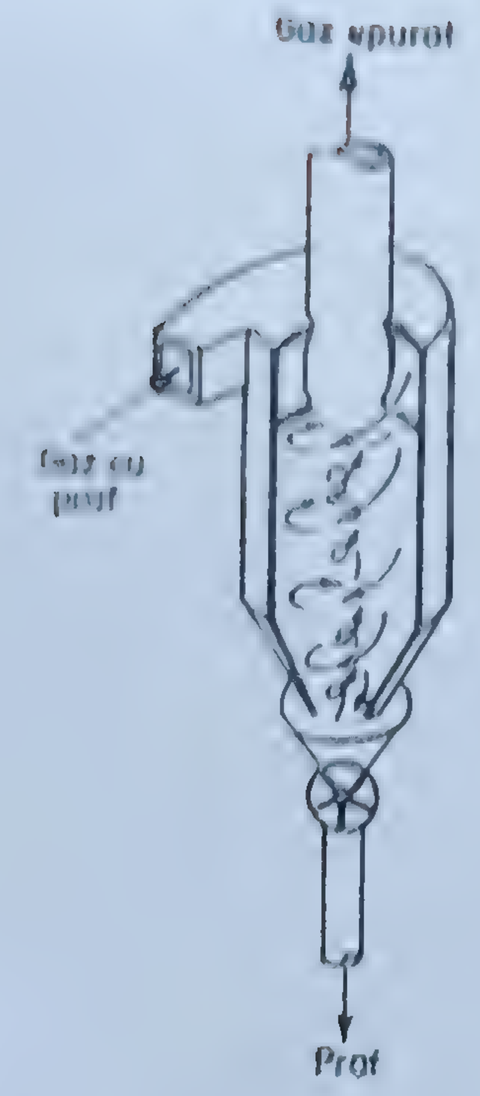


Fig. 11. Ciclon de desprăfuire.

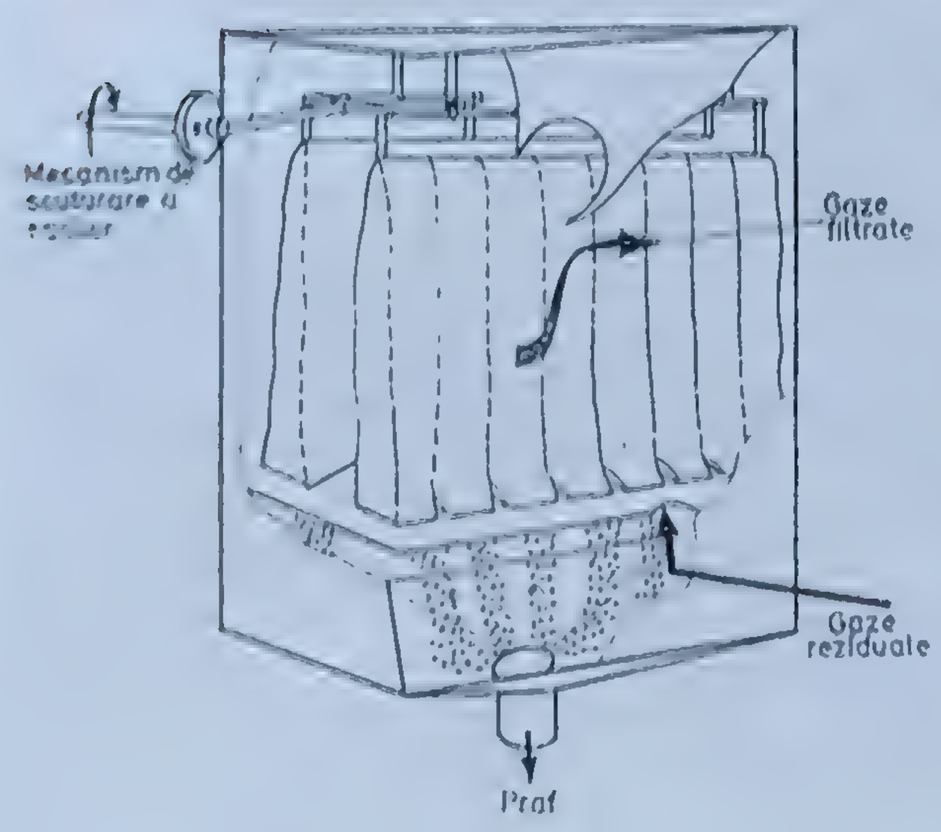


Fig 12. Filtru cu saci pentru reținerea prafului din gaze.

Prin această metodă se îndepărtează aproape total particulele de praf și cenușă. Eficiența de reținere a particulelor este de 98—99%, dar implică un consum mare de energie. Uneori filtrele se utilizează după ce gazele reziduale au fost epurate în prealabil prin depimentare, ciclonare etc.

Metode pentru îndepărtarea impurităților gazoase sau sub formă de vapori. Absorbția în lichide este cea mai răspîndită metodă de purificare a gazelor reziduale. Este metoda utilizată în industrie pentru reținerea oxizilor de azot, a oxizilor de carbon, de sulf, hidrogen sulfurat și sulfuri, vapori de acizi (clorhidric, sulfuric, fluorhidric), compuși organici toxici (fenoli, aldehide, cetone etc.). Absorbția se bazează pe dizolvarea fizică selectivă a poluanților sau pe reacția componentului toxic cu soluția. Procesul este ciclic, absorbția fiind urmată de desorbție, cu regenerarea solventului. Se folosește o gamă largă de metode și solvenți sau soluții, funcție de natura poluantului. Principalii solvenți utilizați în e. gazelor reziduale sînt: apa, apa amoniacală, soluții de carbonat sau hidroxizi alcalini, etanolamine, suspensii de hidroxid de calciu, soluții de manganat sau permanganat de potasiu etc. Absorbția se realizează în turnuri de absorbție prin stropire sau în coloane cu umplutură sau cu talere. Selectivitatea solventului este specifică pentru e. fiecărui gaz rezidual în parte. Astfel, pentru e. gazelor ce conțin hidrogen sulfurat se utilizează soluții de carbonați ai metalelor alcaline, suspensii de hidroxid de calciu, soluții de tioarseniat de sodiu, carbonat de sodiu, hidroxid feric, etanolamine etc. O schemă de e. a gazelor reziduale ce conțin hidrogen sulfurat, cu soluție de tioarseniat, după procedeul Thybox, este reprezentată în fig. 13. În coloana de absorbție, care este o coloană cu umplutură, soluția circulă în contracurent cu gazele, iar hidrogenul sulfurat este reținut prin reacția:

$$Na_4As_2S_3O_2 + H_2S \rightarrow Na_4As_2S_4O + H_2O$$

Absorbția se realizează la presiunea atmosferică sau pînă la 30 atm și temperaturi de 20—30°C. După absorbție, soluția se încălzește la cca 43°C și este trimisă la partea inferioară a coloanei de regenerare. Regenerarea se realizează cu ajutorul aerului introdus la baza coloanei, aer care are un dublu rol, agent de oxidare după reacția

$$Na_4As_2S_4O + 1/2O_2 \rightarrow Na_4As_2S_3O_2 + S$$

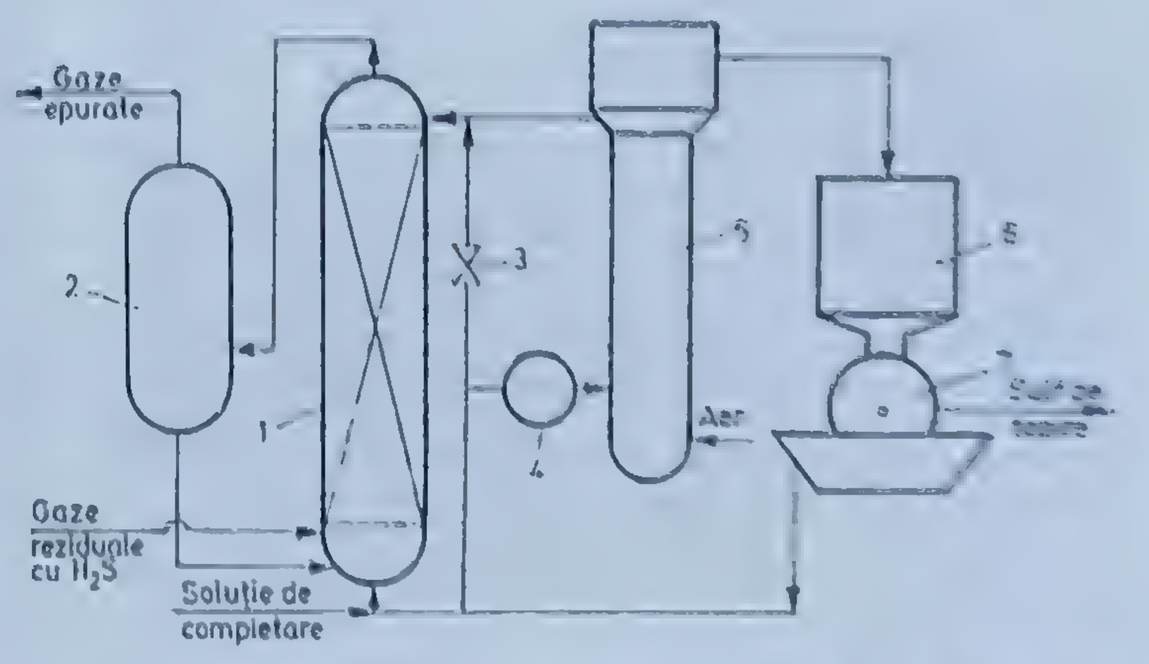


Fig. 13. Schema instalației de eliminare a H_2S din gaze prin absorbție (procedeul Thybox):

1 — coloană de absorbție; 2 — separator de picături; 3 — ventil de reglare; 4 — preîncălzitor; 5 — coloană de regenerare (desorbție și oxidare); 6 — vas colector de spumă; 7 — filtru rotativ.

moderată a prafului, îndepărtarea ceții acide și la viteze mici de filtrare reținerea unor gaze sau vapori. În colectoarele umede se utilizează spălarea gazelor reziduale de obicei cu apă. Se utilizează turnuri de spălare prin stropire. În forma lor cea mai simplă turnurile de spălare prin stropire sînt în principal un turn gol cu apa introdusă la partea superioară printr-un sistem de stropire și cu circulația gazelor de jos în sus cu realizarea unei suprafețe mari de contact. Se reține particule de praf, cenușă, cenușă

Metode electrostatice de e. a gazelor reziduale. Se bazează pe ionizarea particulelor la trecerea gazului rezidual printr-un cîmp de înaltă tensiune (13 000—100 000 V, 20—400 mA) și de depunerea lor pe pereți sau pe un electrod de colectare

cu formarea sulfului, și agent de flotare pentru sulf care se adună la suprafața soluției sub formă de spumă. Atît reacția de reținere a hidrogenului sulfurat la absorbție, cît și cea de oxidare cu formarea sulfului au loc la viteze mari în condițiile de operare a instalației. Se realizează grade de epurare a H_2S de 90—99%. Sulful se separă prin filtrare. Adsorbția pe solide se bazează pe reținerea selectivă a impurităților din gazele reziduale, pe materiale solide poroase de suprafață mare. Ca materiale de adsorbție se utilizează cărbunele activ, silicagelul, zeoliții sintetici etc.. Acestea au capacitate mare de adsorbție, selectivitate ridicată, stabilitate termică. Gazul depurificat trece peste stratul de adsorbant cu viteze de 0,3—0,5 m/s. Regenerarea adsorbantului se realizează cu abur, aer sau gaz inert. Mai moderne sînt instalațiile de e. a gazelor prin adsorbție în coloane cu strat fluidizat. Pentru adsorbția hidrogenului sulfurat din gazele reziduale se utilizează oxizi sau hidroxizi de fier, zinc, cupru și mai recent zeoliți sintetici. Adsorbția, ca și regenerarea adsorbanților, sînt de fapt procese chimice. De exemplu, la utilizarea ca adsorbant a hidroxidului feric au loc reacțiile :

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + 6H_2O + S$$

Cea de a doua reacție devine importantă la valori scăzute ale pH-ului. Regenerarea se realizează cu oxigen atmosferic și umiditate :

$$2Fe_2S_3 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S$$

$$4FeS + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S$$

Adsorbția se poate realiza într-un strat sau în mai multe straturi, în strat fix sau fluidizat. Cînd se lucrează în strat fix, e. se realizează la 25—30°C, iar în strat fluidizat la 300—400°C, temperatură la care are loc o creștere a vitezei de reacție. E. *catalitică a gazelor reziduale.* Această metodă se bazează pe transformarea catalitică a poluanților în compuși nepoluanți, care pot rămîne în gazul evacuat, sau care pot fi ușor separați din gazele reziduale. În acest din urmă caz este necesară o etapă de separare. Se utilizează aproape exclusiv cataliza heterogenă. Cel mai răspîndit proces este oxidarea catalitică a compușilor organici și a monoxidului de carbon, la temperaturi scăzute, fără a fi necesară preîncălzirea gazului ce urmează a fi epurat. Se mai utilizează hidrogenarea catalitică a compușilor toxici în compuși netoxici, transformarea CO în CH_4, NO_x în N_2. Se ating grade de e. pînă la 99,9%. Procesul catalitic de e. a gazelor ce conțin hidrogen sulfurat, sau alți compuși cu sulf, se bazează pe reacția :

$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S + H_2O$$

Drept catalizator se utilizează cărbunele activ. La gazul depurificat se adaugă abur sau amoniac care promotează reacția. Dacă este necesar se mai adaugă gazului o cantitate de aer necesară oxidării (un exces de 50% oxigen față de cantitatea stoechiometrică). Activitatea catalitică scade cînd porii catalizatorului se umplu cu sulf iar masa sulfului atinge 70—80% din masa catalizatorului. În acest moment catalizatorul se regenerează prin spălare cu soluție de sulfură de amoniu. Se formează polisulfură de amoniu, care în continuare se descompune prin introducere de abur sub presiune, cînd rezultă sulf lichid. Temperatura de operare este sub 50°C, reacția fiind exotermă. Se utilizează reactoare în strat fluidizat, care au productivitatea de 6—8 ori mai mare ca cel în strat fix. O diagramă de flux în strat fluidizat este redată în fig. 14. Catalizatorul după uscare este reintrodus în reactor. Selectivitatea metodei de e. a poluanților toxici din gaze se bazează pe condițiile specifice ale fiecărui proces industrial. Toate metodele de e. a gazelor sînt scumpe. Cu cît sînt mai mari gradele de impurificare impuse, cu atît sînt mai scumpe instalațiile de e.

E. *catalitică a gazelor de evacuare a motoarelor cu ardere internă.* O sursă importantă de poluare modernă o constituie mijloacele de transport echipate cu motoare cu ardere internă. Dintre motoarele cu ardere internă, motorul explozie, în special în doi timpi, este cel mai poluant, datorită largii sale răspîndiri și a diversității noxelor emise în atmosferă, prin varietatea regimurilor de funcționare ale motorului. Ca urmare a procesului de ardere și a naturii combustibilului folosit, motoarele cu ardere internă elimină în atmosferă o serie de substanțe poluante, principalele fiind oxid de carbon, oxid de azot, hidrocarburi, plumb și compuși cu sulf. La fiecare 1000 l benzină se evacuează aprox. 337 kg poluanți și la fiecare rezervor de benzină se elimină în atmosferă 32 g

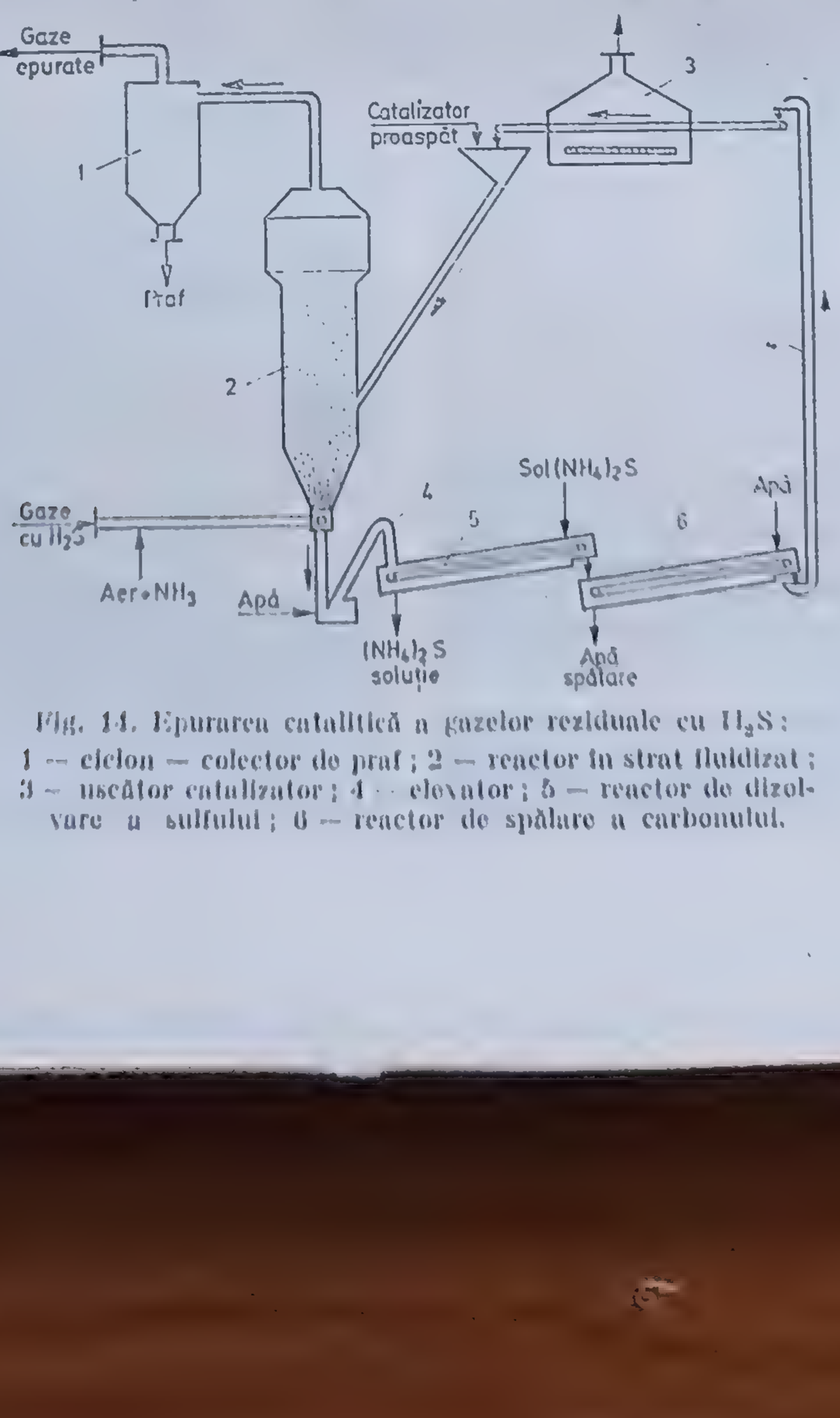


Fig. 14. Epurarea catalitică a gazelor reziduale cu H_2S: 1 — ciclon — colector de praf ; 2 — reactor în strat fluidizat ; 3 — uscător catalizator ; 4 — elevator ; 5 — reactor de dizolvare a sulfului ; 6 — reactor de spălare a carbonului.

plumb. În SUA se apreciază că poluarea aerului produsă de autovehicule este mai mare (aprox. 60%) cu cea produsă de toate celelalte surse la un loc. Catalizatorii pentru reducerea emisiilor de monoxid de carbon (CO) și hidrocarburi (HC) în gazele de evacuare a automobilelor sînt utilizați începînd din 1975 în SUA. Acești catalizatori, conținuți în convertoare catalitice sau epuratoare catalitice, atașate la sistemul de evacuare al automobilelor, promotează oxidarea CO și HC în condiții nete de oxidare (de exemplu aer/combustibil (A/C) 16,4). Începînd din anul 1977 au fost supuse controlului catalitic și emisiile de oxizi de azot, NO_x. În acest caz catalizatorul are funcția suplimentară de a promota reducerea NO_x la N_2, prin reacția NO_x cu hidrogen sau CO. Creșterea utilizării vehiculelor cu motoare Diesel în SUA a avut ca rezultat și controlul emisiei de particule poluante sub formă de fum. Au apărut noi modificări ale catalizatorului, care reduce emisia de particule și elimină de asemenea hidrocarburile poliaromatice și mirosul din gazele de evacuare. S-au impus catalizatorii pe bază de metale nobile, acestea fiind unele din cele mai recente și mai largi aplicații ale metalelor platinice. Două sisteme catalitice sînt în prezent în uz. Primul sistem îndepărtează monoxidul de carbon și hidrocarburile, pe catalizator pe bază de platină promotată. În al doilea sistem, CO, HC și NO_x sînt transformați catalitic, cu un catalizator platină-rhodiu cu promotori. Acest din urmă catalizator este catalizatorul cu trei căi, cel mai utilizat la ora actuală pentru e. gazelor de evacuare a motoarelor cu ardere internă. Conțin platină, rhodiu și adesea paladiu, depuse pe un suport de γ-Al_2O_3 sau α-Al_2O_3, ca atare sau care îmbracă un suport de argilă. Se utilizează drept promotor oxidul de ceriu, care stabilizează suportul de alumină și mărește dispersia platinei. De asemenea are rolul de a promota reacția de îndepărtare a vaporilor de apă și de a reține oxigenul în condiții blînde pentru utilizare în condiții enérgice. Se apreciază că interacția metalului nobil cu CeO_2—Al_2O_3 mărește viteza de reținere a oxigenului de către catalizator, dar nu modifică cantitatea de oxigen care reacționează. Suporturile pentru catalizatorii de e. a gazelor de evacuare a automobilelor sînt în general de două tipuri: granule de alumină (sfere sau extrudate) și monoliți ceramici acoperiți cu un strat subțire de alumină. În fig. 15 este dat un convertor catalitic pentru e. gazelor de evacuare a motoarelor cu ardere internă, cu catalizator componenta activă platina, depusă pe un suport monobloc. Alegerea aluminei ca suport pentru metale nobile a fost determinată de suprafața sa specifică ridicată, rezistență mecanică, structură stabilă în condițiile tipice evacuării gazelor, structură de pori favorabilă și preț scăzut. Suporții de tip monolit au o structură tip fagure cu pereții foarte subțiri (0.1—0,2 mm), formați în principal din cordierit ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$). Pe suprafața acestui monolit se aplică un strat subțire de alumină, care mărește aria superficială, pe care se aplică metalele nobile. Caracteristicile suporților tip monolit sau monobloc fagure, care-i fac să fie preferați ca suporturi catalitice, sînt: expansiunea termică scăzută a ceramicii, dimensiunea scăzută, încălzirea rapidă, căderea mică de presiune, rezistența mecanică ridicată. Densitatea celulelor suporților monolitici este de 60—100 celule/cm^2 iar grosimea peretelui este de 0,3—0,1 mm. Catalizatorii cu trei căi pentru depoluarea gazelor de evacuare a automobilelor au garantată o durată de viață de 80 000 km. Ei își pot pierde activitatea, fie datorită unor efecte termice, fie prin otrăvire cu fosfor, plumb sau sulf. Pe parcursul funcționării normale catalizatorul reduce CH cu 85%, CO 65% și NO_x 75%. În cazul motoarelor Diesel, gazele de eșapament mai conțin particule solide (în principal carbon, de ordinul 0,1 μm diametru) și substanțe organice solubile. Conținutul acestor impurități depinde de dimensiunea motorului și de condițiile de funcționare. În mod obișnuit aceste impurități sînt colectate pe diverse materiale ca: fire metalice acoperite cu alumină, fibre de sticlă sau suporturi ceramice celulare, care periodic sînt incinerate. Cercetările în domeniul depoluării gazelor de eșapament sînt orientate în sensul reducerii conținutului de metale nobile, reducerii dezactivării catalizatorului, utilizării altor combustibili sau aditivi pentru combustibili.

Bibl.: Negulescu, Gh. M., (coordonator), *Epurarea apelor uzate industriale*, Ed. Tehnică, București, 1968; Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, vol. 10, 22, Interscience Publishers, New York, 1970; Barnea, M., Papadopol, C., *Poluarea și protecția mediului*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1975; *Electrochemistry, The Past Thirty and the Next Thirty Years*, Ed. H. Bloom și E. Gutman, Plenum Press, New York—London, 1977; Proskuryakov, V. A., Shmidt, L .U., *Ochistka stochnyh vod v himicheskoi promyshlenosti*, Himia, Moskva, 1977; Ciplea, I. L., Ciplea, Al., *Poluarea mediului ambiant*, Ed. Tehnică, București, 1978; Muklyonov, P. I., *Chemical Technology*, vol. 2, Mir, Publishers, 1979; Edeline, F., *L'epuration biologique des eaux residuaires. Theorie et Technologie*, Ed. CE BE DOC, Liège, Belgique, 1979; Stoianovici, S., Robescu, D., *Procedee și echipamente mecanice pentru tratarea și epurarea apei*, Ed. Tehnică, București, 1982; Negulescu, Gh. M., *Protecția calității apelor*, Ed. Tehnică, București, 1982; Stratulă, C., *Purificarea gazelor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984; *Catalysis, Science and Technology*, vol. 5, Akademie Verlag Berlin, 1984; *Protecția mediului înconjurător*, Buletin de informare și documentare tehnico-științifică, INID, București, 1979—1987; *Epurarea apelor uzate industriale*, coordonator Negulescu Mircea, Ed. Tehnică, București, 1987.

ERBICIDE, categorie de pesticide, în mare majoritate substanțe organice, utilizate în scopul combaterii buruienilor din culturile agricole.

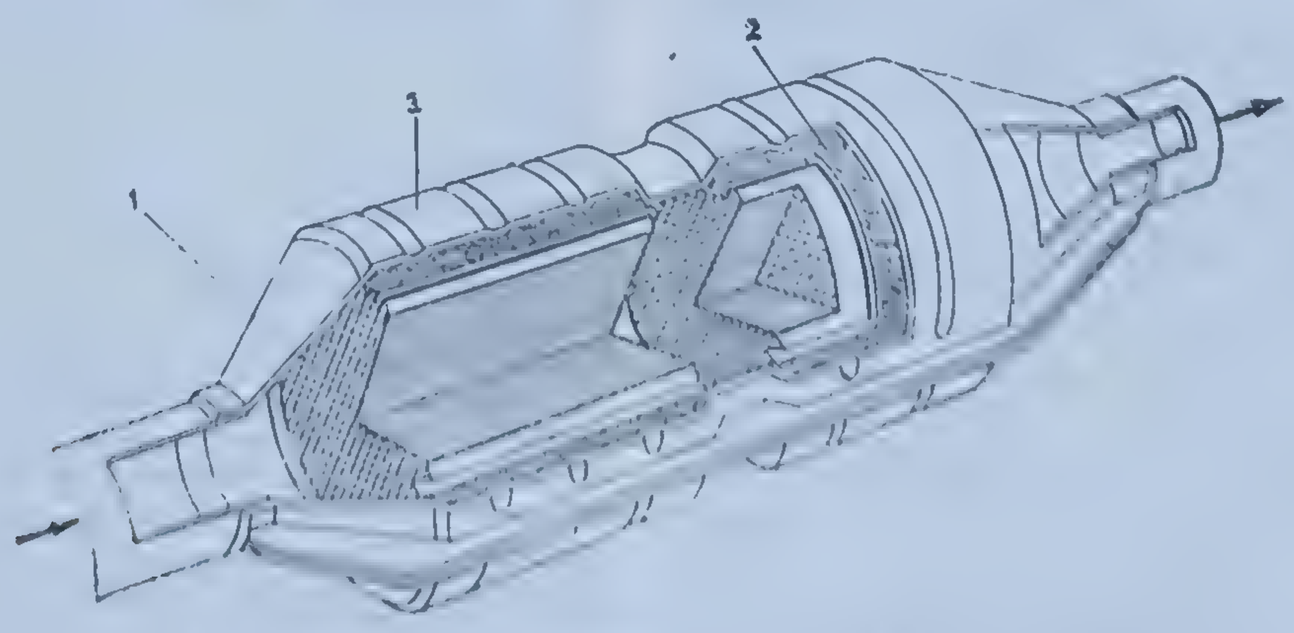


Fig. 15. Reactor catalitic pentru epurarea gazelor de evacuare a motoarelor cu ardere internă.

Istoricul utilizării e.

Cu toate că există tendința de a se considera combaterea chimică a buruienilor ca o idee a secolului nostru, în realitate originea ei se pierde în negura timpurilor. Documentele existente atestă că omul a căpătat în decursul vremii cunoștințe empirice despre posibilitatea combaterii chimice a buruienilor. Probabil că originea acestei idei trebuie căutată în observația agricultorilor primitivi cu privire la efectul nefavorabil al sării asupra creșterii plantelor, sau la eșecul încercării de a folosi apa de mare în irigat. Astfel, ideea folosirii apei de mare în combaterea buruienilor este recomandată de Xenofon, de Pliniu cel Bătrîn și de Virgiliu (după Smith și Diane Mc Seroy, 1976). Cu mult mai tîrziu, în secolul al XVII-lea, J. Evelyn semnalează avantajele folosirii substanțelor chimice în combaterea buruienilor. Este adevărat că multe dintre soluțiile preconizate aveau un caracter fantezist: de pildă, în același secol al XVII-lea, francezii credeau că „înmuind sapa în soluție de sulfat de sodiu, buruienile sînt mai bine combătute". Între 1859 și 1887, Iulius Sachs, cercetînd rolul și importanța substanțelor chimice în circulația ascendentă și descendentă a sevei din plantă, definește și descrie așa-numiții „mesageri chimicali". Acesta este unul dintre primele studii în care s-a intuit fenomenul de translocare a substanțelor regulatoare de creștere (Klingman, 1966). În 1880, Darwin, prin experiența sa clasică asupra coleoptilelor de *Phalaris canariensis* și *Avena sativa*, dă prima indicație despre existența unei substanțe care stimulează creșterea. Sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea marchează preocupări pentru valorificarea unor cunoștințe mai vechi asupra proprietăților erbicide ale unor substanțe anorganice existente în natură sau ușor de obținut: sulfat de cupru, acid sulfuric, cianamidă de calciu, cloruri. Această „primă generație" de e. acoperă singură 50 de ani de utilizare, dar sporadică. Tot acum se folosește pentru prima dată în combaterea insectelor un produs organic: DNOC — dinitroortocrezol, utilizat anterior drept colorant, care era însă toxic și pentru om și un număr mare de alte viețuitoare. Această perioadă este dominată de e. totale, toxice pentru majoritatea speciilor vegetale. „A doua generație" de e. are ca punct de pornire descoperirea, în anul 1941, a două substanțe din grupa acizilor clorfenoxiacetici: 2,4-D și MCPA. Sinteza acestor două substanțe organice nu a fost întîmplătoare, ci pregătită de studiile minuțioase anterior efectuate asupra hormonilor vegetali, cu care acizii clorofenoxiacetici sînt analogi. Specificitatea acțiunii fitohormonilor asigură astfel acțiunea selectivă a e. din a doua generație. Spre sfîrșitul acestei perioade s-a stabilit că, pentru a exercita o acțiune de protecție eficace, 2,4-D nu trebuie neapărat administrat prin stropire pe plantă, ci se poate încorpora și în sol. Această descoperire a condus la apariția, în deceniul al VI-lea, a celei de „a treia generații" de e., cele reziduale, care, spre deosebire de e. din grupa precedentă, se aplică pe sau în sol, avînd un efect îndelungat asupra buruienilor. În prezent, se schițează o nouă generație de e. superselective, al căror spectru de acțiune se restrînge la o singură specie sau maximum 2—3 specii. S-a reușit astfel combaterea unor specii ca *Avena fatua* și *Apera spica-venti*, specii foarte apropiate de planta de cultură.

Rolul e. în sporirea producției agricole

„Buruienile sînt opoziția permanentă a naturii față de stăpînirea ei de către grădinari", afirma cu exactitatea unui om de știință marele pictor expresionist vienez Oscar Kokoska. Ele concurează plantele cultivate pentru spațiu, lumină, apă și substanțe nutritive. Mureșan și colab. (1973) arată că buruienile necombătute din culturile de porumb din România ar putea consuma o cantitate de azot echivalentă cu 150—280 000 de tone azotat de amoniu. Dăunătorii și bolile concurează anual omul pentru consumarea recoltei. „Limitele ecologice ce restring numărul de indivizi în diferite tipuri naturale de vegetație sînt înlăturate în mod artificial de pe suprafețele agricole și este natural să asistăm la apariția dăunătorilor, ca o consecință logică a interferenței omului cu natura" (Newmann, 1978). Astfel spus, în calitatea lor de creație artificială, agrosistemele nu pot fi menținute fără intervenția omului. Expansiunea producției agricole după cel de al doilea război mondial (spor de 78% al producției mondiale de grîu, în ultimii 20 de ani, de 52% la orez, 44% la orz și 20% la porumb), în special în țările dezvoltate, este inseparabilă de utilizarea tot mai intensă a substanțelor chimice în combaterea bolilor, buruienilor, dăunătorilor. În dinamica internațională a utilizării pesticidelor, în perioada 1960—1985, e. au înregistrat o creștere valorică în structură de 2,5 ori în contextul în care, în această perioadă, volumul total al pesticidelor utilizate a crescut de 18,7 ori. Aceasta face ca, în prezent, e. să constituie grupa de pesticide cea mai larg utilizată (45% din volumul valoric total în 1985).

Structura utilizării pesticidelor (procente) și dinamica lor în perioada 1960—1985

Produse	1960	1970	1980	1985
Insecticide	37	37	35	32
Erbicide	20	35	41	45
Fungicide	40	22	19	17
Alte produse	3	6	5	6

Creșterea ponderii e. în structura utilizării globale a pesticidelor se explică prin aceea că, în cele mai multe țări ale lumii, inclusiv în cele ale lumii a treia, s-a trecut la modernizarea agriculturii, la creșterea producției și productivității muncii. Buruienile constituie dușmani foarte importanți ai culturilor agricole, care pot diminua recoltele pînă la compromiterea lor. Peste 250 de substanțe active și cca 3000 de formulări singulare sau amestecuri constituie astăzi sortimentul de e. pus la dispoziția agricultorilor din întreaga lume.

Comportarea e. în sol și plantă

Din punctul de vedere al modului în care acționează asupra plantelor e. se împart în : e. *de contact* (care se aplică pe țesuturile verzi ale plantelor și acționează principal numai asupra părților plantei ce vin în contact direct cu e.) și e. *sistemice reziduale* ce pătrund în plantă, circulă în corpul acesteia prin sistemele conducătoare și provoacă distrugerea unor centre vitale ale plantei, aflate la distanță de locul de pătrundere al erbicidului. E. sistemice — reziduale — pot pătrunde în plantă prin oricare din părțile acesteia. Totuși, numai rădăcina și frunzele prezintă o suprafață mare de absorbție. În cazul absorbției radiculare, e. sînt absorbite sub formă de soluție, odată cu apa („ipoteza difuziei în masă"), deci în mod pasiv. Totuși, unele e. se absorb datorită unor transportori specifici, cu consum de energie („absorbție activată"). E. absorbite de rădăcină pătrund în interiorul acesteia, unde în parte sînt reținute la nivelul țesutului endoderm. După traversarea endodermului, e. ajung în vasele lemnoase în interiorul cărora circulă odată cu fluxul apei spre frunze. Apa joacă un rol esențial în absorbția radiculară, cantitatea de e. preluată de rădăcini fiind determinată de raportul e. în soluția solului / e. absorbit. Absorbția prin frunză este determinată de suprafața frunzei ce vine în contact cu jetul de e. în timpul tratării. Această suprafață depinde de unghiul de prindere al frunzelor pe tulpină, fiind maximă la frunzele orizontale, și minimă la cele verticale. Frunzele acoperite cu perișori vii au o suprafață de absorbție mai mare decît cele lipsite de astfel de organe, în timp ce acoperirea cu peri morți reduce suprafața de contact. Acoperirea frunzei cu diferite substanțe de protecție, în special ceruri, reduce posibilitatea penetrării e. în situația în care ceara este dispusă în strat continuu. Datorită acestui fapt, frunzele tinere și cele îmbătrînite, lipsite de strat protector, absorb mai mult e. Substanțele tensioactive cu care este condiționat e. (sau care se adaugă ulterior în soluția de stropit) joacă un rol deosebit de important în pătrunderea e. în plantele ale căror frunze sînt protejate de o cuticulă ceroasă. Stropirea cu pică-

Istoricul utilizării e.

Cu toate că există tendința de a se considera combaterea chimică a buruienilor ca o idee a secolului nostru, în realitate originea ei se pierde în negura timpurilor. Documentele existente atestă că omul a căpătat în decursul vremii cunoștințe empirice despre posibilitatea combaterii chimice a buruienilor. Probabil că originea acestei idei trebuie căutată în observația agricultorilor primitivi cu privire la efectul nefavorabil al sării asupra creșterii plantelor, sau la eșecul încercării de a folosi apa de mare în irigat. Astfel, ideea folosirii apei de mare în combaterea buruienilor este recomandată de Xenofon, de Pliniu cel Bătrîn și de Virgiliu (după Smith și Diane Mc Seroy, 1976). Cu mult mai tîrziu, în secolul al XVII-lea, J. Evelyn semnalează avantajele folosirii substanțelor chimice în combaterea buruienilor. Este adevărat că multe dintre soluțiile preconizate aveau un caracter fantezist: de pildă, în același secol al XVII-lea, francezii credeau că „înmuind sapa în soluție de sulfat de sodiu, buruienile sînt mai bine combătute". Între 1859 și 1887, Iulius Sachs, cercetînd rolul și importanța substanțelor chimice în circulația ascendentă și descendentă a sevei din plantă, definește și descrie așa-numiții „mesageri chimicali". Acesta este unul dintre primele studii în care s-a intuit fenomenul de translocare a substanțelor regulatoare de creștere (Klingman, 1966). În 1880, Darwin, prin experiența sa clasică asupra coleoptilelor de *Phalaris canariensis* și *Avena sativa*, dă prima indicație despre existența unei substanțe care stimulează creșterea. Sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea marchează preocupări pentru valorificarea unor cunoștințe mai vechi asupra proprietăților erbicide ale unor substanțe anorganice existente în natură sau ușor de obținut: sulfat de cupru, acid sulfuric, cianamidă de calciu, clorați. Această „primă generație" de e. acoperă singură 50 de ani de utilizare, dar sporadică. Tot acum se folosește pentru prima dată în combaterea insectelor un produs organic: DNOC — dinitroortocrezol, utilizat anterior drept colorant, care era însă toxic și pentru om și un număr mare de alte viețuitoare. Această perioadă este dominată de e. totale, toxice pentru majoritatea speciilor vegetale. „A doua generație" de e. are ca punct de pornire descoperirea, în anul 1941, a două substanțe din grupa acizilor clorfenoxiacetici: 2,4-D și MCPA. Sinteza acestor două substanțe organice nu a fost întîmplătoare, ci pregătită de studiile minuțioase anterior efectuate asupra hormonilor vegetali, cu care acizii clorofenoxiacetici sînt analogi. Specificitatea acțiunii fitohormonilor asigură astfel acțiunea selectivă a e. din a doua generație. Spre sfîrșitul acestei perioade s-a stabilit că, pentru a exercita o acțiune de protecție eficace, 2,4-D nu trebuie neapărat administrat prin stropire pe plantă, ci se poate încorpora și în sol. Această descoperire a condus la apariția, în deceniul al VI-lea, a celei de „a treia generații" de e., cele reziduale, care, spre deosebire de e. din grupa precedentă, se aplică pe sau în sol, avînd un efect îndelungat asupra buruienilor. În prezent, se schițează o nouă generație de e. superselective, al căror spectru de acțiune se restrînge la o singură specie sau maximum 2—3 specii. S-a reușit astfel combaterea unor specii ca *Avena fatua* și *Apera spica-venti*, specii foarte apropiate de planta de cultură.

Rolul e. în sporirea producției agricole

„Buruienile sînt opoziția permanentă a naturii față de stăpînirea ei de către grădinari", afirma cu exactitatea unui om de știință marele pictor expresionist vienez Oscar Kokoska. Ele concurează plantele cultivate pentru spațiu, lumină, apă și substanțe nutritive. Mureșan și colab. (1973) arată că buruienile necombătute din culturile de porumb din România ar putea consuma o cantitate de azot echivalentă cu 150—280 000 de tone azotat de amoniu. Dăunătorii și bolile concurează anual omul pentru consumarea recoltei. „Limitele ecologice ce restring numărul de indivizi în diferite tipuri naturale de vegetație sînt înlăturate în mod artificial de pe suprafețele agricole și este natural să asistăm la apariția dăunătorilor, ca o consecință logică a interferenței omului cu natura " (Newmann, 1978). Astfel spus, în calitatea lor de creație artificială, agrosistemele nu pot fi menținute fără intervenția omului. Expansiunea producției agricole după cel de al doilea război mondial (spor de 78% al producției mondiale de grîu, în ultimii 20 de ani, de 52% la orez, 44% la orz și 29% la porumb), în special în țările dezvoltate, este inseparabilă de utilizarea tot mai intensă a substanțelor chimice în combaterea bolilor, buruienilor, dăunătorilor. În dinamica internațională a utilizării pesticidelor, în perioada 1960—1985, e. au înregistrat o creștere valorică în structură de 2,5 ori în contextul în care, în această perioadă, volumul total al pesticidelor utilizate a crescut de 18,7 ori. Aceasta face ca, în prezent, e. să constituie grupa de pesticide cea mai larg utilizată (45% din volumul valoric total în 1985).

Structura utilizării pesticidelor (procente) și dinamica lor în perioada 1960—1985

Produse	1960	1970	1980	1985
Insecticide	37	37	35	32
Erbicide	20	35	41	45
Fungicide	40	22	19	17
Alte produse	3	6	5	6

Creșterea ponderii e. în structura utilizării globale a pesticidelor se explică prin aceea că, în cele mai multe țări ale lumii, inclusiv în cele ale lumii a treia, s-a trecut la modernizarea agriculturii, la creșterea producției și productivității muncii. Buruienile constituie dușmani foarte importanți ai culturilor agricole, care pot diminua recoltele pînă la compromiterea lor. Peste 250 de substanțe active și cca 3000 de formulări singulare sau amestecuri constituie astăzi sortimentul de e. pus la dispoziția agricultorilor din întreaga lume.

Comportarea e. în sol și plantă

Din punctul de vedere al modului în care acționează asupra plantelor e. se împart în : e. *de contact* (care se aplică pe țesuturile verzi ale plantelor și acționează principal numai asupra părților plantei ce vin în contact direct cu e.) și e. *sistemice reziduale* ce pătrund în plantă, circulă în corpul acesteia prin sistemele conducătoare și provoacă distrugerea unor centre vitale ale plantei, aflate la distanță de locul de pătrundere al erbicidului. E. sistemice — reziduale — pot pătrunde în plantă prin oricare din părțile acesteia. Totuși, numai rădăcina și frunzele prezintă o suprafață mare de absorbție. În cazul absorbției radiculare, e. sînt absorbite sub formă de soluție, odată cu apa („ipoteza difuziei în masă"), deci în mod pasiv. Totuși, unele e. se absorb datorită unor transportori specifici, cu consum de energie („absorbție activată"). E. absorbite de rădăcină pătrund în interiorul acesteia, unde în parte sînt reținute la nivelul țesutului endoderm. După traversarea endodermului, e. ajung în vasele lemnoase în interiorul cărora circulă odată cu fluxul apei spre frunze. Apa joacă un rol esențial în absorbția radiculară, cantitatea de e. preluată de rădăcini fiind determinată de raportul e. în soluția solului / e. absorbit. Absorbția prin frunză este determinată de suprafața frunzei ce vine în contact cu jetul de e. în timpul tratării. Această suprafață depinde de unghiul de prindere al frunzelor pe tulpină, fiind maximă la frunzele orizontale, și minimă la cele verticale. Frunzele acoperite cu perișori vii au o suprafață de absorbție mai mare decît cele lipsite de astfel de organe, în timp ce acoperirea cu peri morți reduce suprafața de contact. Acoperirea frunzei cu diferite substanțe de protecție, în special ceruri, reduce posibilitatea penetrării e. în situația în care ceara este dispusă în strat continuu. Datorită acestui fapt, frunzele tinere și cele îmbătrînite, lipsite de strat protector, absorb mai mult e. Substanțele tensioactive cu care este condiționat e. (sau care se adaugă ulterior în soluția de stropit) joacă un rol deosebit de important în pătrunderea e. în plantele ale căror frunze sînt protejate de o cuticulă ceroasă. Stropirea cu pică-

turi fine favorizează de asemenea reținerea e. Difuzia e. în plantă are loc conform legii lui Fick, ea crescînd odată cu suprafața de difuzie și gradientul concentrației. Translocarea e., transportul lor prin vasele conducătoare, este o funcție a solubilității e. în apă, măsurată prin coeficientul de repartiție, apă : izooctan (prin vasele liberiene sînt translocate numai acele e. care au acest coeficient mai mare decît 1, ceea ce se leagă de obicei de prezența unor grupări carboxilice în molecula e.). E. acționează asupra plantelor pentru a le provoca pieirea pe diferite căi, aceasta determinînd plante sensibile și plante rezistente la acțiunea e.E. mai vechi, a căror utilizare este anterioară celui de al doilea război mondial, acționează asupra unor procese metabolice comune întregii biosfere (de pildă derivații dinitrofenolici decuplează procesele de oxidare a substanțelor organice cu rol energetic, cum ar fi glucoza, de cele de stocare a energiei în substanțe folosite ca purtători de energie în celulele vii, compuși fosforici macroergici). Deoarece aceste procese sînt comune întregii lumi vii, dinitrofenolii, ca decuplanți ai fosforilărilor oxidative, sînt toxici nu numai pentru plante ci și pentru insecte (sînt cele mai vechi insecticide cunoscute, folosirea lor datînd din 1896), ciuperci (se folosesc drept fungicide din 1935) și de asemenea pentru om și mamifere (motiv pentru care sînt interziși în numeroase țări). După elucidarea structurii și modului de acțiune al hormonilor vegetali, în 1941—1944, au fost sintetizați derivați fenoxialcanoici cu acțiune erbicidă (2,4-D, MCPA), similari ca structură și mod de acțiune cu hormonii vegetali, avînd o toxicitate redusă pentru animalele cu sînge cald. Fitohormonii sînt toxici pentru plantele dicotiledonate, ceea ce a determinat folosirea lor cu precădere în culturile de cereale (monocotiledonate). În deceniul 1950—1960 au fost sintetizate numeroase e. care inhibă procesul cheie al fotosintezei, reacția Hill (fotoliza apei, cu generare de hidrogen care servește apoi la sinteza substanței organice) : triazine, derivați ai ureei, derivați de uracil etc. Aceste substanțe au un spectru de acțiune mai larg, ele inhibînd și creșterea unor graminee, dar acționează cu precădere tot asupra dicotiledonatelor. Deoarece animalele nu realizează procesul fotosintezei, e. din această grupă sînt de obicei slab toxice pentru ele. Alte e. (metil- și tiolcarbamații, dinitroanilinele) blochează diviziunea celulară, ceea ce duce la inhibarea germinației semințelor și (sau) la blocarea formării sistemului radicular. Aceste e. inhibă cu precădere creșterea gramineelor. Un alt proces specific plantelor este sinteza aminoacizilor esențiali pe care animalele îi preiau în mod obligatoriu din hrană. Acest fapt a determinat sinteza a două clase de e. — o grupă de diazine și o alta de sulfon ureide care blochează o enzimă cheie în sinteza aminoacizilor esențiali cu catenă ramificată (valină, leucină, izoleucină). E. din aceste grupe sînt netoxice pentru animalele cu sînge cald. Deoarece sulfonureidele au o afinitate foarte mare pentru enzima respectivă (acetilacetatsintetaza), e. din această grupă se pot aplica în cantități minime (5—25 g/ha). E. total glifosat acționează de asemenea asupra unei enzime implicate într-un proces specific plantelor (sinteza acidului șikimic), fiind din acest motiv slab toxic pentru animale. Selectivitatea, capacitatea unor e. de a intoxica numai unele plante, fiind relativ inofensive pentru altele (plante tolerante), sau chiar cu totul inofensive pentru unele specii vegetale (plante rezistente), este o proprietate deosebit de utilă pentru practica agricolă, care are totuși nevoie și de e. neselective (totale). Selectivitatea depinde numai în anumite cazuri de modul de acțiune al e. În alte cazuri însă, ea se datorește faptului că e. nu vine în contact cu masa sistemului radicular al plantelor : el se aplică la suprafața solului (în imediata vecinătate a semințelor de buruieni), în vreme ce semințele plantei de cultură se introduc în sol mai profund (la 5—10 cm, în funcție de caracteristicile fitotoxice ale fiecărei culturi). Acest tip de selectivitate poartă numele de selectivitate de poziție. În alte cazuri se folosește absorbția redusă a e. datorită unei cuticule cerouse la suprafața frunzei (este cazul mazării care poate tolera din acest motiv dinosebacetatul). Se utilizează de asemenea dispunerea favorabilă a țesutului țintă în raport cu e. În general însă, selectivitatea se leagă într-un fel oarecare de modul de acțiune al e., fiind deci de natură biochimică. Würgler (1968) aprecia, de altfel, că aceasta este „singurul tip de selectivitate adevărată". Unele e. își datorează selectivitatea absorbției mai rapide în plantele sensibile decît în cele rezistente (acizii fenoxialcanoici se absorb mai repede în dicotiledonate decît în monocotiledonate, la fel comportîndu-se acizii fenoxi-fenoxipropinici). În alte cazuri selectivitatea se leagă de translocarea diferențiată : acizii fenoxialcanoici se translocă rapid la leguminoase și slab la graminee. Există posibilitatea ca selectivitatea să se datoreze diferențel de sensibilitate a țintei la acțiunea toxicului. Astfel, la o serie de plante, în special *Amaranthus* și *Chenopodium*, cloroplastele au o mare afinitate pentru triazine, care blochează fotosinteza, provocîndu-le moartea. Totuși, anumite biotipuri ale acestor plante au o structură deosebită a cloroplastelor, astfel încît triazinele nu se pot fixa pe acestea și nu pot bloca fotosinteza. Plantele de acest fel sînt total imune la triazine. Utilizarea intensă a e. triazinice a dus la selecția biotipurilor rezistente : acestea, de la frecvența de 10% în populațiile inițiale, au ajuns la 100%, fenomen înregistrat din Franța pînă în R. P. Ungaria. Acest fenomen se leagă de monocultura de porumb tratată cu atrazin, intensitatea lui fiind corelată cu vechimea monoculturii. Același fenomen s-a constatat în cazul trifluralinului, care se fixează pe microtubulii din ultrastructura celulelor vegetale, a căror funcție o alterează. La morcov, însă, microtubulii sînt insensibili la acțiunea trifluralinului, aceasta fiind singura specie vegetală rezistentă cunoscută (alte plante, cum ar fi floarea soarelui, soia, fasolea sînt numai tolerante.) Factorul cel mai important care determină rezistența plantelor la e. îl constituie capacitatea lor de a modifica structura moleculelor de pesticide prin descompunere sau dimpotrivă prin includerea lor în molecule complexe, prin fenomene de conjugare și complexare. Datorită acestui fenomen nu se înregistrează de regulă reziduuri de e. în părțile consumabile ale plantelor în momentul recoltării, în condițiile în care culturile au fost tratate cu dozele indicate și la momentul recomandat. Posibilitatea apariției și nivelul reziduurilor se corelează deci cu doza administrată și cu timpul scurs de la tratare la recoltare (timp de pauză). În vederea protejării sănătății consumatorilor s-au fixat doze limită de reziduuri, limite maxime al concentrației e. permise în alimente și furaje. În condițiile respectării regulilor stabilite, calitatea alimentelor și furajelor este superioară celei obținute în parcelele neerbicidate, în care adesea se pot întîlni buruieni toxice pentru om și animale. Rămîne totuși deschisă problema reziduurilor conjugate (reziduuri legate — *bound rezidues*). E. pot influența acumularea substanțelor necesare alimentației omului și animalelor domestice. Sub acest raport, cel mai bine cunoscut efect îl exercită e. hormonale și inhibitorii de fotosinteză, care, provocînd intensificarea creșterii plantelor, sporesc sinteza proteică prin accelerarea absorbției nitraților în plante și stimularea activității nitratreductazei. Este necesară, fără îndoială, o intensificare a cercetărilor în acest domeniu dar, din datele de care dispunem, putem afirma că e. nu provoacă modificări dramatice ale calității producției agricole. Dat fiind că una din căile majore de pătrundere a e. în plante este sistemul radicular, prezintă cea mai mare importanță cunoașterea comportării e. în sol. E., introdus intenționat în sol sau ajuns acolo în mod accidental, intră în contact cu faza solidă a solului (coloizii argilohumici) care fixează prin adsorbție o parte a acestora. Restul e. rămîne în soluția solului. E. rămas în soluția solului se poate evapora, în funcție de volatilitatea substanței. Volatilizarea are loc, în primul rînd, în atmosfera solului, apoi în cea înconjurătoare. Volatilizarea în atmosfera solului are o deosebită importanță, deoarece două clase majore de graminicide, dinitroanilinele și tiolcarbamații, acționează sub formă de vapori, împiedicînd germinarea semin-

ţelor de buruieni şi (sau) formarea sistemului lor radicular. Dinitroanilinele de altfel nu se absorb în plante, fiind cel mult adsorbite de stratele superficiale ale rădăcinii unor plante (pe această cale pot fi generate uneori reziduuri, ca în cazul morcovilor). Volatilizarea în atmosfera înconjurătoare are semnificaţia unui fenomen poluant, deoarece vaporii de pesticide circulă necontrolat în atmosferă şi pot fi antrenaţi pe suprafeţe de teren cultivate cu plante sensibile, care pot suferi daune de amploare mai mică sau mai mare. Evaporarea în atmosferă se împiedică prin încorporarea e. volatile în sol prin discuire, care amestecă e. cu o masă mare de sol, pe care acesta se adsoarbe. Deoarece pericolul evaporării creşte cu doza, cu temperatura mediului şi cu umiditatea solului (datorată codistilării cu apa), încorporarea trebuie făcută cu atît mai repede cu cît aceşti parametri au valori mai ridicate. Din soluţia solului e. este absorbit de rădăcinile plantelor de cultură şi a buruienilor, precum şi de organismele (microbiene şi animale) ce alcătuiesc populaţia solului. De aceea numai fracţia liberă a soluţiei solului determină efectele biologice ale e.; ea se numeşte „fracţia biologic activă" („agrodisponibilă" în terminologia lui Baicu, 1978). Deoarece fracţia biologic activă rezultă prin diferenţa în urma adsorbţiei pe coloizii solului este evident că doza de e. necesară este determinată de fixare şi trebuie stabilită în funcţie de intensitatea cu care acest fenomen se petrece în diferitele soluri. De obicei se apreciază că adsorbţia depinde preponderent de procentul de humus din sol, dată fiind suprafaţa foarte mare de adsorbţie a acestuia. De aceea, în diferite lucrări se dă variaţia dozei de e. în funcţie de procentul de humus din sol. Totodată, numeroase e. (triazine etc.) au o afinitate pronunţată faţă de argile, astfel încît acestea joacă un rol egal sau superior cu humusul în stabilirea capacităţii de adsorbţie. *p*H-ul poate fi de asemenea important. Pe măsura sărăcirii soluţiei solului în molecule de e., de pe coloizii solului se desoarbe o parte din e. fixat, stabilindu-se un nou echilibru. În acest fel se menţine acţiunea biologică a e. pe perioada de timp caracteristică şi care este în mod curent denumită persistenţă, remanenţă în situaţia în care ea se manifestă sub forma unui efect fitotoxic la cultura subsecventă celei tratate. E. aflat liber în soluţia solului circulă odată cu aceasta ascendent, lateral şi mai ales descendent, fenomen denumit levigare. Levigarea este importantă deoarece poate antrena pieirea plantelor înrădăcinate adînc şi la care e. se utilizează graţie fenomenului de selectivitate de poziţie (este cazul în special al prometrinului). În urma levigării poate avea loc infestarea apei freatice din care se aprovizionează colectivităţile umane şi, în unele cazuri, sistemele de irigaţii. Iniţial s-a apreciat că pot fi levigate numai e. hidrosolubile, dar în prezent se ştie că acest fenomen este important chiar pentru unele substanţe puţin solubile, dacă ele sînt suficient de persistente şi se utilizează destul de frecvent. Mari discuţii se poartă sub acest raport în Europa Occidentală în legătură cu atrazinul, dar o analiză detaliată a concentraţiilor ce se pot atinge în pînza freatică, corelate cu toxicitatea produsului, atestă că riscurile sînt în realitate foarte slabe. O altă problemă mult discutată a fost degradabilitatea pesticidelor. Concluziile se pot rezuma după cum urmează:

— Unele e. pot fi descompuse fotochimic, dar numai atunci cînd se află în atmosferă sau pe suprafeţe expuse radiaţiilor. Radiaţiile ultraviolete acţionează mult mai eficient decît cele din spectrul vizibil.

— Unele e. pot fi descompuse sub acţiunea catalitică a humusului, argilelor sau ionilor metalici din sol.

— Biodegradarea, degradarea sub acţiunea microorganismelor, reprezintă de departe factorul cel mai important în inactivarea pesticidelor. Datele obţinute în România arată că atrazinul este eliminat din stratul arabil în proporţie de 66% prin degradare microbiană şi în proporţie de 33% prin levigare.

— Microflora solului poate evident detoxifica numai substanţe organice. Substanţele anorganice sau chiar substanţele organice conţinînd ioni ai metalelor grele pot suferi modificări ale structurii moleculelor, dar ionii amintiţi sînt firesc indestructibili. În această categorie intră însă numai algicidul Brestan dintre e.

— Microflora solului nu poate descompune orice fel de substanţe organice şi mai ales nu le poate inactiva în orice condiţii.

— Procesele de biodegradare pot fi metabolice, caz în care e. este folosit de microorganism ca sursă de energie, determină selecţia unei flore microbiene formată din cîteva specii capabile de a utiliza în hrană e. respectiv. În acest caz, pe măsură ce un e. sau o grupă de e. cu structură similară se folosesc mai des sau în cantitate mai mare, descompunerea este mai intensă.

— Biodegradarea poate duce la compuşi simpli (apă, dioxid de carbon, amoniac) sau la complecşi macromoleculari.

— În alte cazuri, descompunerea este metabolică, e. fiind descompus paralel cu oxidarea altei substanţe organice care serveşte ca substrat energetic şi nu determină selectarea unei flore microbiene specifice. Accelerarea procesului este posibilă numai prin stimularea generală a metabolismului microbian din sol. Dacă microflora solului are o importantă acţiune asupra e. la rîndul lor e. pot, teoretic vorbind, exercita o acţiune toxică asupra populaţiei solului, afectînd nefavorabil funcţiile de care se leagă fertilitatea acestuia. Ca urmare, legislaţia celor mai multe ţări a impus studierea tuturor e. sub acest aspect, înainte de extinderea utilizării lor. Au fost stabiliţi indicatorii cei mai reprezentativi (respiraţia globală a microflorei solului, activitatea de mineralizare şi nitrificare a azotului în sol, activitatea de scindare a celulozei la celobioză, acţiunea asupra bacteriilor fixatoare de azot ce trăiesc în sol sau în simbioză cu plantele leguminoase, asupra rîmelor, etc.). În interpretarea rezultatelor se ţine seamă de amplitudinea diferenţei, de caracterul său reversibil sau ireversibil, de durata revenirii la normal. E. care provoacă modificări de mare amplitudine (60—70% din activitatea globală), ireversibilă sau de durată mare (peste 30—90 zile), nu sînt admise în practică. Diferenţele în plus sau în minus faţă de martor sînt considerate egal periculoase, o acţiune stimulativă asupra unui grup de organisme fiind de obicei urmarea inhibării altui grup, neluat în studiu. Astfel, cercetîndu-se acţiunea dinitroderivaţilor asupra microflorei solului, a fost evidenţiată (după 7 şi 14 zile) o creştere a numărului de bacterii. La 21 de zile însă, cercetările au evidenţiat clar că această stimulare era urmarea reducerii concurenţei ciupercilor din sol de către e. Sub aspectul efectului asupra activităţii biologice a solului, au ridicat probleme în primul rînd dinitroderivaţii, dar e. bromoxinil şi ioxinil s-au arătat de asemenea deosebit de toxice, ceea ce a dus la măsuri drastice de limitare şi chiar interzicerea lor în anumite ţări. E. sînt testate de asemenea sub raportul toxicităţii lor faţă de entomofaună utilă şi populaţia apelor. Spre deosebire de insecticide, ele s-au dovedit pînă în prezent foarte slab toxice sau netoxice.

CLASIFICAREA E.

E. se pot clasifica după mai multe criterii.

1. *După spectrul lor de acţiune* e. se împart în: e. *totale* şi e. *selective*. Cele selective se împart, la rîndul lor, după grupa vegetală asupra căreia acţionează cu precădere. Astfel, sînt e. antigramineice (toluidine, carbamaţi, tiocarbamaţi, cloracetamide) şi e. active faţă de dicotiledonate (2,4-D şi compuşi înrudiţi, aminotriazine, derivaţi ureici). Spectrul de acţiune al unui e. depinde însă de doza aplicată, deoarece fiecare specie vegetală are un anumit grad de rezistenţă şi, peste o anumită doză (cu puţine excepţii), toate e. îşi pierd selectivitatea şi devin e. totale.

2. *Din punct de vedere practic*, e. se clasifică *după epocă lor de administrare*: e. ce se aplică înainte de semănat; e. ce se aplică între perioada de semănat şi cea de răsărire; e. ce se aplică după răsărire.

3. *După tipul de acţiune fiziologică*, e. se împart în: e. de contact, care se aplică prin stropiri pe plantă şi acţionează în principal numai asupra locurilor atinse de e.; e. sistemice, care se absorb de plante prin rădăcini sau prin frunze, cir-

culă în sistemele conducătoare (sînt translocate în plantă) și acționează asupra diferitelor organe vegetale; e. reziduale, care se aplică la suprafața solului sau se încorporează în sol și nu permit, pentru o perioadă mai lungă de timp, creșterea buruienilor pe suprafața tratată.

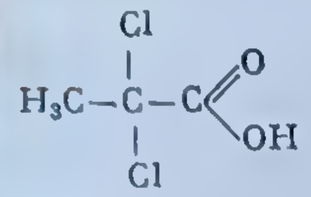
4. *După procesele metabolice* pe care le blochează pentru a cauza moartea plantelor, e. se clasifică în: e. ce inhibă respirația prin decuplarea fosforilărilor oxidative (există e. cum sînt DNOC, dinosebul, bromoxinil, ioxinil, care nu inhibă procesul de ardere a glucidelor, ci utilizarea energiei rezultate din acest proces); e. cu acțiune similară hormonilor vegetali (auxine); e. care inhibă fotosinteza și producerea clorofilei în plantă; e. care inhibă germinația semințelor etc. Cu toate acestea, singurul sistem cu adevărat științific de clasificare, care evită confuziile și suprapunerile, este cel bazat pe structura chimică a substanțelor folosite ca e. Vom prezenta în cele ce urmează unul dintre sistemele de clasificare după criteriul structurii chimice elaborat în țara noastră.

I. E. fără azot

Din această clasă fac parte e. mai vechi, cum ar fi:

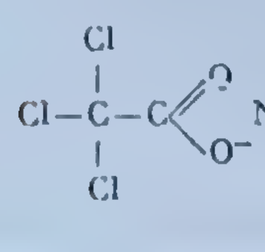
A. *Hidrocarburi, alcooli, cetone, alifatice*, sînt e. totale, cu remanență slabă: uleiurile minerale, alcoolul alilic, acrolein hexacloroacetona, hexafluoroacetona, etilenbis(tetracloroacetat)(Glytac $Cl_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C-Cl_3$ — e. selectiv pentru soia și bumbac, combate costreiul, alte graminee și, parțial, dicotiledonatele), metam ($H_3C-NH-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-Na$).

B. *Acizi alifatici halogenați*, sînt e. totale:



acid dicloropropionic (dalapon)

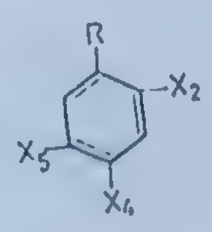
Cu toate că utilizarea lor datează de multă vreme, aceste e. cunosc o mare răspîndire și în momentul de față, fiind ieftine și slab toxice. Principalul reprezentant al clasei este dalaponul;



Na^+ tricloroacetatul de sodiu

Sarea de sodiu a acidului tricloroacetic este un important graminicid pentru culturile de sfeclă.

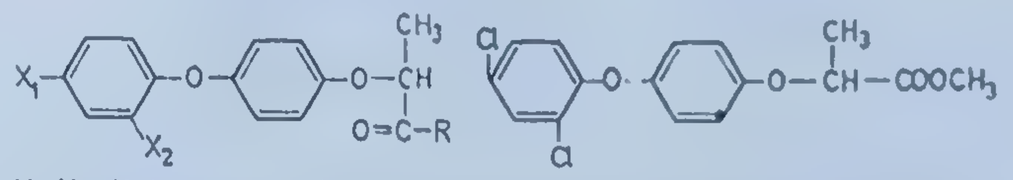
C. *Acizi fenoxialcanoici*:



Aceste e. mimează ca structură și mod de acțiune hormonii vegetali, fiind fitotoxice pentru dicotiledonate. Se folosesc în culturile de graminee. Fiind relativ ușor descompuse în sol și plantă, au o remanență slabă, excepînd derivații cu trei atomi de clor. Se folosesc ca e. derivații acidului fenoxiacetic, fenoxibutilic, fenoxipropionic. Acizii fenoxialcanoici sînt, alături de triazine și derivații ureicei, una dintre primele trei clase de e. ca răspîndire. Împreună, aceste trei clase reprezintă 70—80% din volumul e. utilizate pe plan mondial. În R. S. România, acidul 2,4-diclorofenoxiacetic (2,4-D) este al doilea e. ca utilizare, după atrazin. Aplicat la culturile de grîu, orz, porumb se folosește anual pe circa 3 mil. ha. Se mai folosește acidul 2 metil-4-cloro-fenoxiacetic (MCPA), care se poate utiliza și pentru alte culturi, cum ar fi inul. Derivații fenoxipropionici (2,4-DP; MCPP) sînt importanți deoarece au un spectru de acțiune mai larg și o remanență ceva mai mare decît derivații fenoxiaceticei.

II. Eteri cu și fără azot

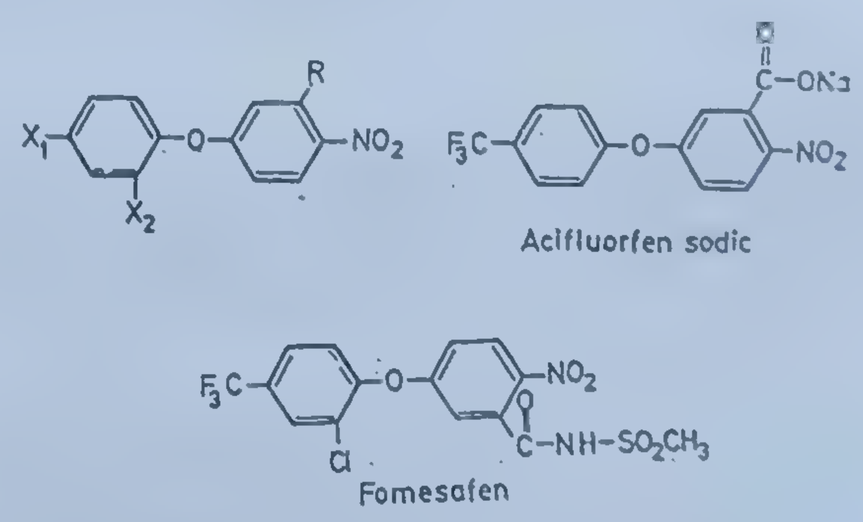
A. *Compuși difenoxi*:



X_1; X_2 = H; Cl R = alchil C_1-C_3 Diclofop-metil

Sînt e. apărute în deceniul al VIII-lea, utilizate cu succes și astăzi pentru combaterea unor buruieni graminecice foarte dăunătoare, cum ar fi odosul (*Avena fatua*). Cel mai important reprezentat al clasei este diclofop-metilul folosit în culturile de grîu și sfeclă.

B. *Eteri cu grupări nitro*:

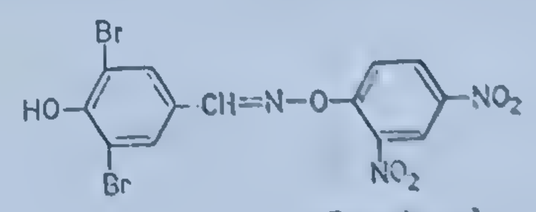


Acifluorfen sodic

Fomesafen

Din această categorie cei mai importanți compuși sînt: acifluorfenul sodic și fomesafenul utilizați pentru combaterea unor buruieni foarte rezistente din culturile de soia.

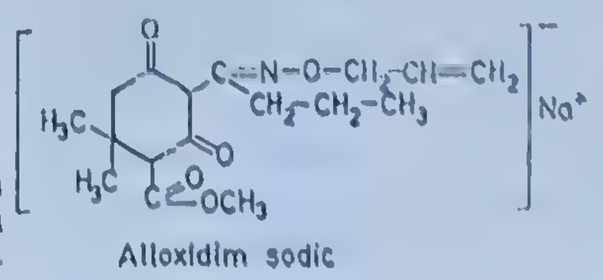
C. *Benzoxime*:



Bromfenoxim

Din această categorie face parte bromfenoximul, e. puțin utilizat, dar important prin aceea că este cel mai selectiv e. cunoscut pentru culturile de cereale păioase.

D. *Derivați ai ciclohexanonei*:



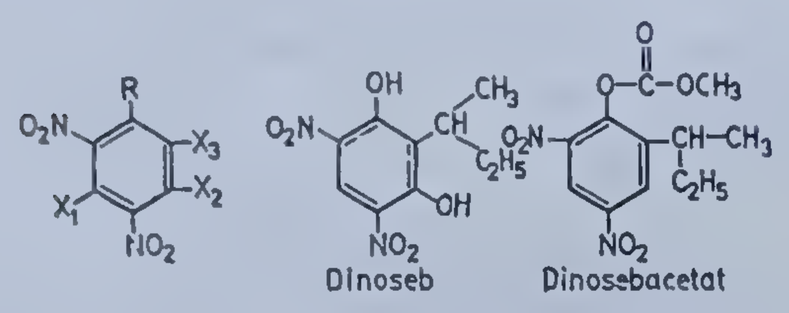
Alloxidim sodic

Setoxidim

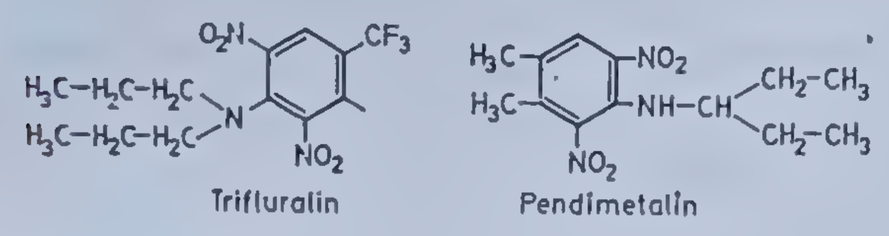
Alloxidimul şi setoxidimul au constituit un progres în combaterea unor buruieni perene, cum ar fi costreiul, dar în momentul de faţă sînt depăşite ca importanţă în acest domeniu, de derivaţii α-hidroxipiridinei.

III. Compuşi cu azot

A. *Dinitrofenoli* şi *dinitroaniline*:



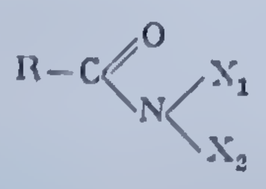
Sînt a patra clasă de e. ca răspîndire. Din această categorie fac parte e. foarte vechi (dinitrofenolii).



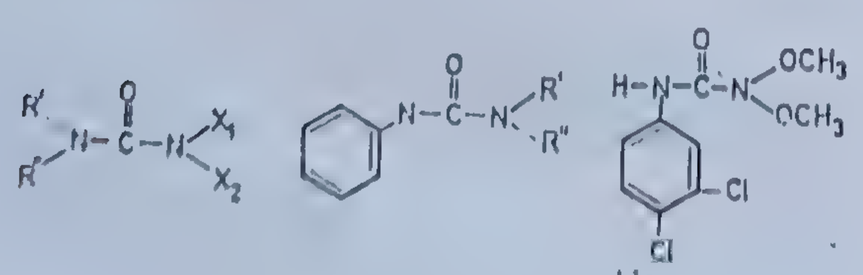
Dinitroanilinele sînt o clasă de graminicide în plină dezvoltare, datorită eficacităţii lor deosebite. Sînt compuşi volatili. Principalii reprezentanţi sînt: trifluralinul, e. de bază pentru culturile de soia, fasole, floarea soarelui; pendimetalinul, care are un spectru de acţiune similar trifluralinului, o activitate ceva mai slabă dar, fiind mai puţin volatil, pierderile în cursul tratamentului sînt mai rare.

B. *Derivaţi ai acidului benzoic.* Din această clasă este important e. dicamba care se utilizează la tratarea culturilor de grîu, orz, porumb, în amestec cu 2,4-D. E. dicamba poate fi şi el contaminat cu TCDD. Alţi doi compuşi importanţi din această clasă sînt bromoxinilul şi ioxinilul, e. folosite de asemeni la culturile de grîu, dar şi de in fiind ceva mai active decît dicamba. Datorită unor inconveniente de ordin toxicologic şi ecotoxicologic (sînt de departe cele mai toxice e. pentru microflora utilă a solului) aceste e. sînt în prezent sever limitate pe plan mondial.

C. *Amide:*

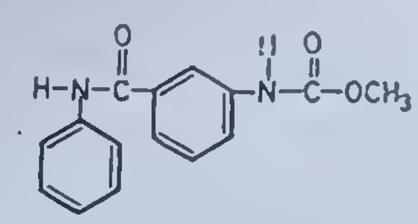


1. *Derivaţi ai ureei* (în majoritate derivaţi ai fenilureei):



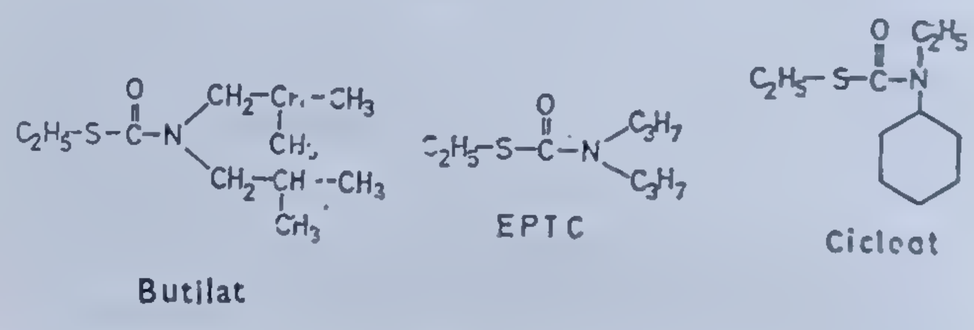
Constituie a treia clasă de e. ca utilizare şi clasa cu cei mai numeroşi compuşi. Unii derivaţi ureici au fost de multă vreme utilizaţi şi nu se mai utilizează în prezent. Totuşi, linuronul, primul derivat ureic sintetizat, este şi astăzi foarte important pentru combaterea buruienilor dicotiledonate din culturile de legume. E. liuron, este cel mai puternic inhibitor de fotosinteză cunoscut. Izoproturonul este un e. mai nou, cu o largă răspîndire în combaterea preemergentă a buruienilor în Europa Occidentală. Un alt e. ureic de mare utilitate este metobromuronul, alături de monolinuron, clortoluron, clorbromuron, difenoxuron, care au totuşi compuşi cu o acţiune similară şi în alte clase.

2. *Derivaţi fenilcarbamici*:



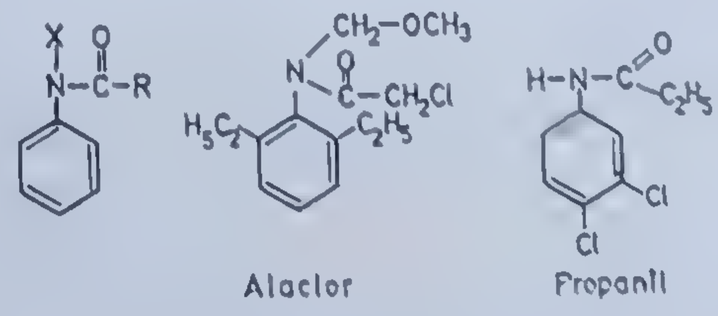
Fiind inhibitori ai diviziunii celulare, ei combat buruienile gramineice. Din această categorie, e. relativ importante sînt: fenmedifamul (Betanal) şi desmedifamul (Betanal 475), folosite în amestec pentru cultura de sfeclă şi, mai ales, asulamul (Asulox) care combate dăunătoarea buruiană Rumex din culturile de lucernă şi trifoi.

3. *Tiolcarbamaţi*:



Sînt a doua clasă de e. antigramineice ca importanţă după derivaţii dinitranilinici. Cele mai importante e. sînt: butilatul, graminicid de bază pentru culturile de porumb, floarea soarelui şi altele, EPTC-ul, care în amestec cu un antidot se foloseşte în aceleaşi scopuri ca şi butilatul, avînd o activitate biologică superioară. Cicloatul este principalul graminicid folosit în culturile de sfeclă de zahăr, iar molinatul în cele de orez.

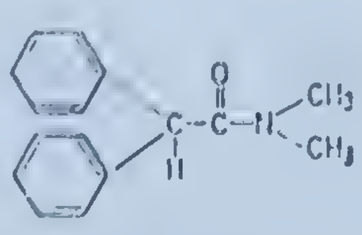
4. *Acilanilide*:



Reprezintă şi ele o importantă grupă de graminicide. Principalii reprezentanţi sînt alaclorul şi metolaclorul, apli-

cați la o gamă largă de culturi de cîmp. Au activitate biologică mai slabă decît tiolcarbamații, dar, neflind volatili, nu necesită încorporare energică în sol. Dintre acești compuși, alaclorul este supus unor limitări drastice datorită pericolului de malignizare pe care-l prezintă pentru lucrătorii din uzinele producătoare și pentru cel care-l administrează. Alte acilanilide importante sînt: propanilul, al doilea graminicid ca importanță în culturile de orez; flampropizopropilul, benzoilpropetilul și flampropmetilul.

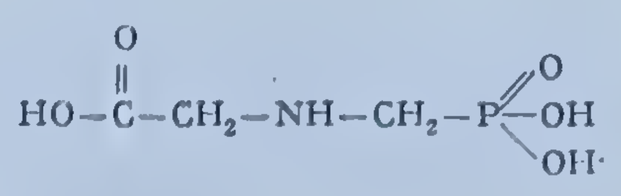
5. *Alte amide*:



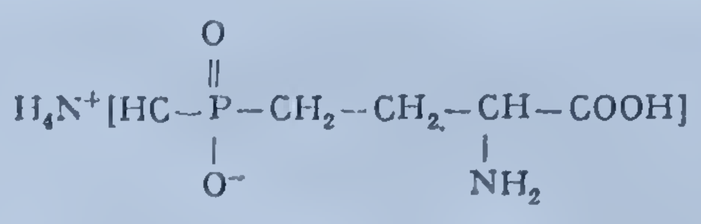
Din această categorie amintim difenamida, graminicid important pentru tomate și legume.

IV. Compuși cu fosfor

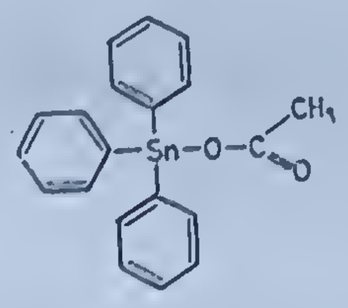
Din această categorie fac parte cele mai importante e. totale (neselective): glifosatul și glufosinatul de amoniu. Importanța lor se leagă de spectrul foarte larg de acțiune (combat 72 dintre principalele 79 de buruieni din lume) și de slaba lor toxicitate. Glifosat:



Glufosinat de amoniu:



V. Compuși cu staniu

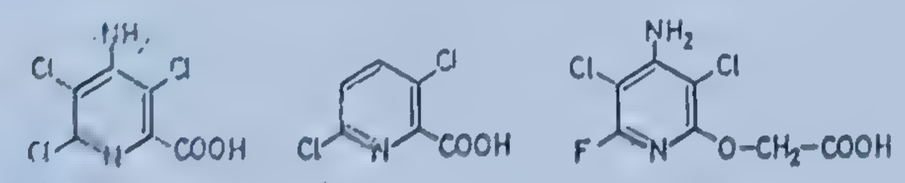


Fentinacetatul este important pentru combaterea algelor din orezării.

VI. Compuși heterociclici

A. Compuși cu un atom de azot în heterociclu

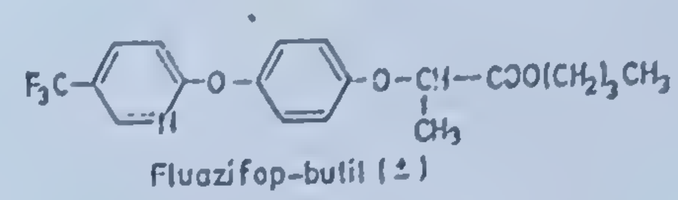
1. *Derivați cloropicolinici și substanțe înrudite:*



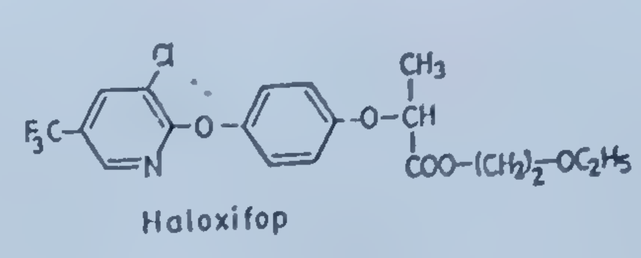
Acidul 3,5,6-tricloropicolinic — Acidul 3,6-dicloropicolinic — Fluroxipir

Acidul 3,5,6-tricloropicolinic este un e. mai vechi. Acidul 3,6-dicloropicolinic, e. care controlează unele buruieni greu de combătut (*Cirsium*—pălămida), este un erbicid de persistență redusă. Fluroxipirul, e. important pentru R. S. România, deoarece combate unele buruieni aflate în plină extensie în culturile de grîu din Transilvania (*Gallium*, *Galeopsis*).

2. *Eteri ai alfahidroxipiridinei:*



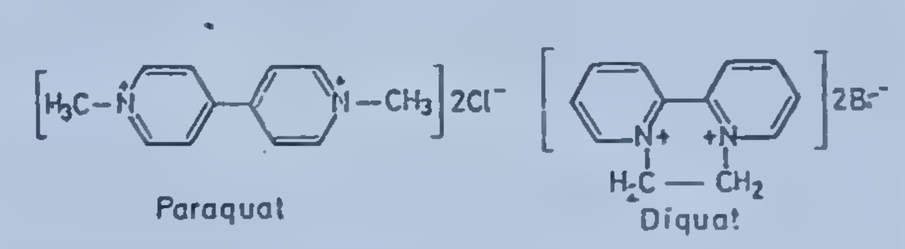
Fluazifop-butil (±)



Haloxifop

Sînt e. deosebit de importante, deoarece combat buruienile perene, în special costreiul, din culturile de floarea soarelui și soia. E. fluazifop-butil și Haloxifop sînt la fel de eficace. Fluazifop-butilul prezintă 2 enantiomeri, fiind necesară obținerea unui preparat purificat: nu se poate calcula doza de e. în funcție de suma izomerilor, deoarece unul dintre ei este inactiv, dar în timp acesta trece în enantiomerul său activ sub acțiunea microorganismelor din sol, ceea ce poate provoca fitotoxicitatea.

3. *Dipiridili:*

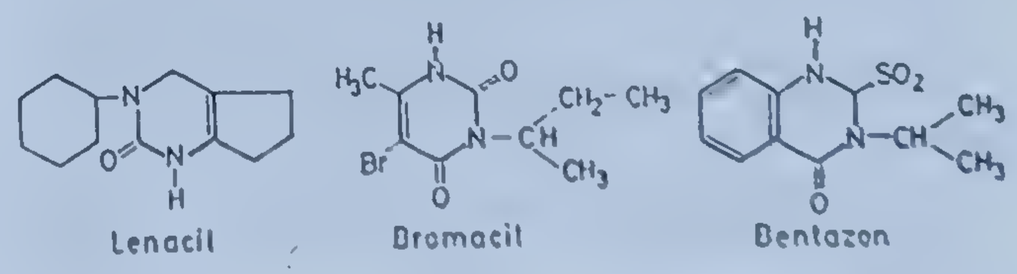


Paraquat — Diquat

Cei mai importanți reprezentanți ai clasei sînt: paraquatul și diquatul, e. totale și desicanți, defolianți. În prezent, sînt interzise sau sever limitate, datorită toxicității lor ridicate, lipsei unui antidot sau tratament specific în cazul intoxicațiilor, precum și absenței biodegradabilității în cazul încorporării în sol. Substanțele recomandate pentru înlocuirea lor sînt glifosatul și glufosinatul de amoniu.

B. Compuși cu doi atomi de azot în heterociclu

1. *Derivați ai uracilului:*

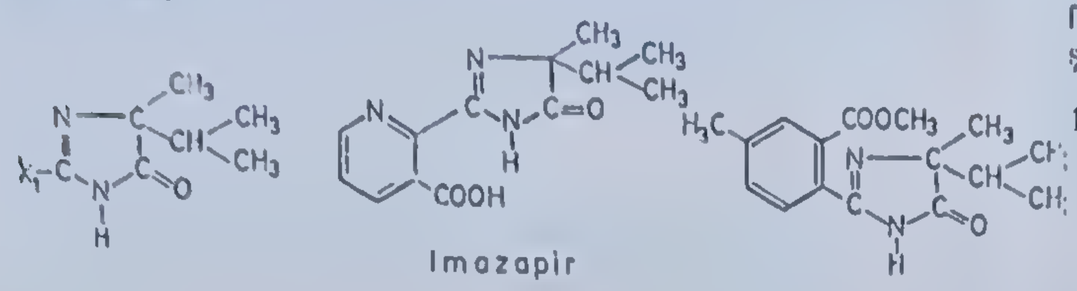


Lenacil — Bromacil — Bentazon

Aceste e. acționează prin inhibarea fotosintezei ca și derivații din uree cu care prezintă și similitudini de structură. Lenacilul este principalul e. pentru combaterea buruienilor dicotiledonate din culturile de sfeclă. Este de asemeni larg utilizat în culturile de căpșuni. Bromacilul este un e. total folosit în pomicultură. Se utilizează pe scară redusă în momentul de față, datorită remanenței foarte mari. Terbacilul este utilizat în pomicultură, cu rezultate excelente, dar cu o răspîndire redusă, datorită prețului de cost ridicat. Benta-

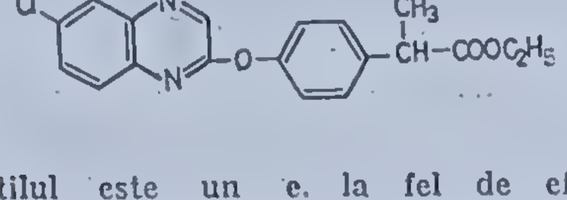
zonul este un e. utilizat la numeroase culturi, care combate eficient buruienile dicotiledonate.

2. *Derivați de imidazoli*:



Constituie o clasă de e. în plină dezvoltare. Acționează ca și e. sulfonilure cele prin inhibarea sintezei aminoacizilor esențiali cu catenă ramificată (valină, leucină, izoleucină). Datorită faptului că acest proces are loc numai în plante, produsele din această clasă sînt practic netoxice pentru animalele cu sînge cald. Cele mai importante e. imidazolice sînt: Imazapirul și Imazametabenzul.

3. *Alte diazine*:

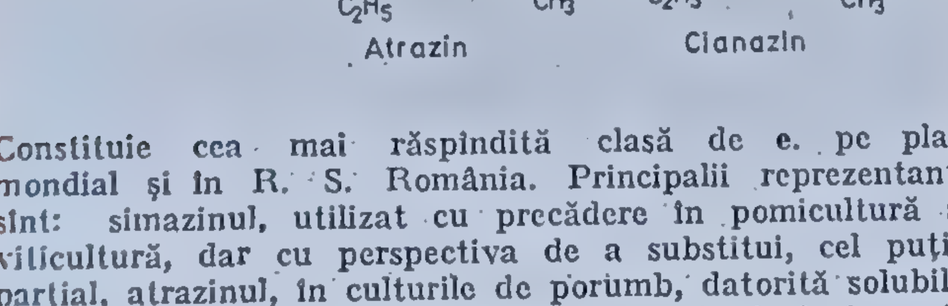


Quizalofop-etilul este un e. la fel de eficace ca și fluazifop-butilul și haloxifopul pentru combaterea buruienilor perene (costrei) din culturile de floarea soarelui și soia.

C. *Compuși cu trei atomi de azot în heterociclu*

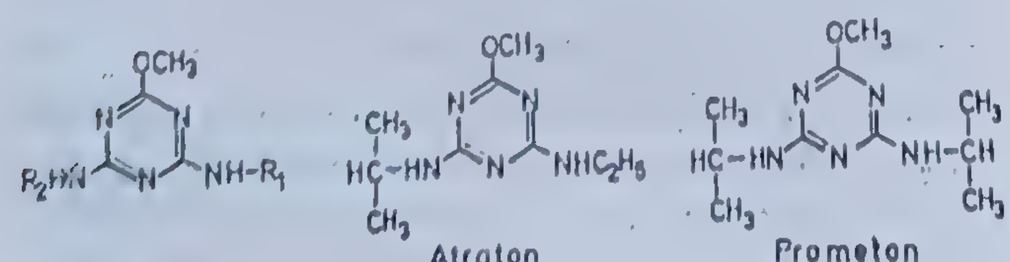
1. *Triazinele*. Sînt inhibitori tipici de fotosinteză, cu acțiune în special asupra dicotiledonatelor, dar și asupra unor graminee.

1.1. *Clorotriazinele*:



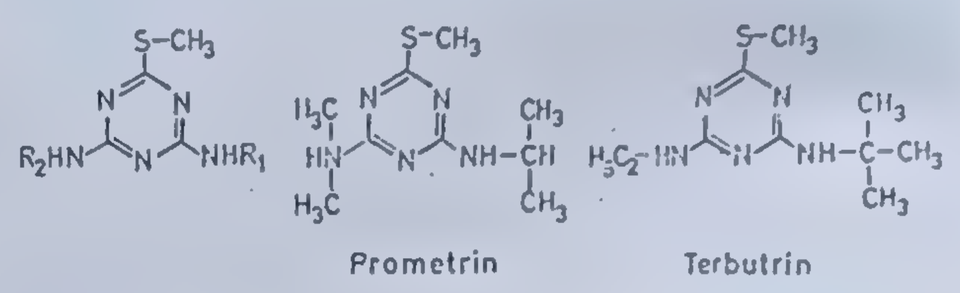
Constituie cea mai răspîndită clasă de e. pe plan mondial și în R. S. România. Principalii reprezentanți sînt: simazinul, utilizat cu precădere în pomicultură și viticultură, dar cu perspectiva de a substitui, cel puțin parțial, atrazinul, în culturile de porumb, datorită solubilității mai reduse și deci pericolului mai mic de levigare în sol și contaminarea apei freatice, atrazinul, principalul e. în cultura porumbului pe plan mondial și în România. Atrazinul rămîne un e. de bază prin eficacitate și selectivitate deosebită, preț de cost redus, toxicitate scăzută. Propazinul are caracteristici similare simazinului și atrazinului dar nu se folosește ca e. datorită selectivității mai reduse și remanenței mai ridicate. Este important ca însoțitor nedorit al preparatelor pe bază de atrazin. Cianazinul este o clorotriazină cu remanență mai redusă.

1.2. *Metoxitriazine*:



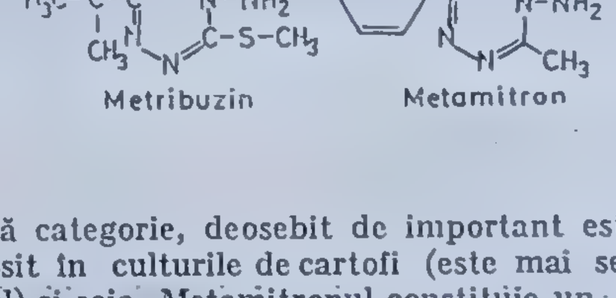
Sînt e. cu spectru total și mare remanență, mai puțin utilizate. Reprezentanții tipici: simeton, atraton, prometon. Din această grupă are o răspîndire mai largă secbumetonul, folosit în diverse amestecuri pentru culturile de lucernă și în pomicultură.

1.3. *Metiltiotriazine*:



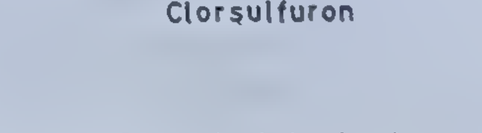
Sînt e. importante, mai ales prometrinul, compus cu largă utilizare la numeroase culturi, și terbutrinul, utilizat pentru combaterea unor graminee (*Apera spica venti*) din culturile de grîu.

1.4. *Triazinone*:



Din această categorie, deosebit de important este e. metribuzin, folosit în culturile de cartofi (este mai selectiv decît prometrinul) și soia. Metamitronul constituie un e. cu oarecare perspectivă în culturile de sfeclă.

2. *Sulfonureidele*:

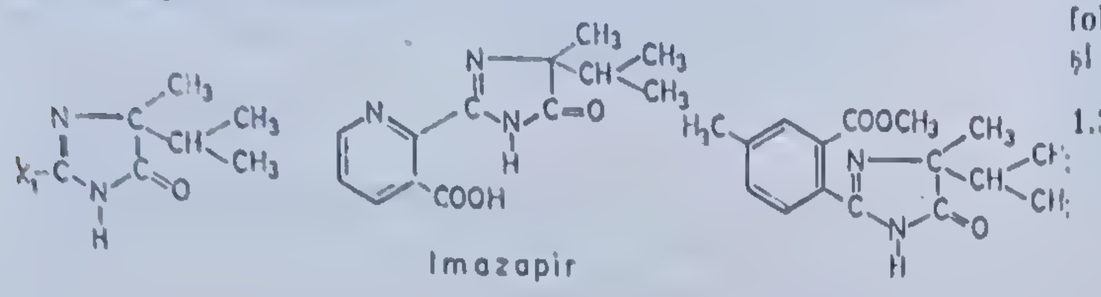


Sînt substanțe cu nucleu triazinic (mai rar diazinic), avînd o funcțiune ureică. Cu toate acestea, sulfonureidele sînt e. antigramineice. Acționînd prin inhibarea foarte specifică și înalt competitivă a sintezei aminoacizilor esențiali cu catenă ramificată, sînt practic netoxici pentru mamifere și păsări. Cel mai important e. din această clasă este clorsulfuronul, folosit în culturile de grîu și orz ca e. pre- și postemergent cu excelentă activitate și spectru larg de acțiune, putînd fi aplicat în cantități minime (5—25 g/ha). Principala deficiență a clorsulfuronului este remanența sa prea mare. În scopul corectării acestei deficiențe firma Du Pont a sintetizat un mare număr de alte sulfonureide mai puțin eficace decît clorsulfuronul, preconizate a fi utilizate în amestec cu acesta. În viitor, gama de culturi la care se aplică sulfonureidele va fi probabil extinsă.

D. *Compuși heterociclici cu alți atomi în ciclu*. Din această categorie fac parte compuși heterociclici cu funcțiune ureică

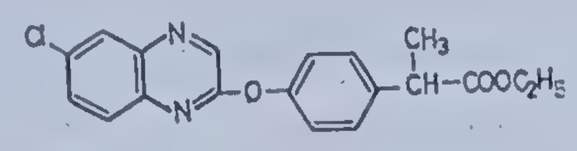
zonul este un e. utilizat la numeroase culturi, care combate eficient buruienile dicotiledonate.

2. *Derivați de imidazoli*:



Constituie o clasă de e. în plină dezvoltare. Acționează ca și e. sulfonilurei cele prin inhibarea sintezei aminoacizilor esențiali cu catenă ramificată (valină, leucină, izoleucină). Datorită faptului că acest proces are loc numai în plante, produsele din această clasă sînt practic netoxice pentru animalele cu sînge cald. Cele mai importante e. imidazolice sînt: Imazapirul și Imazametabenzul.

3. *Alte diazine*:

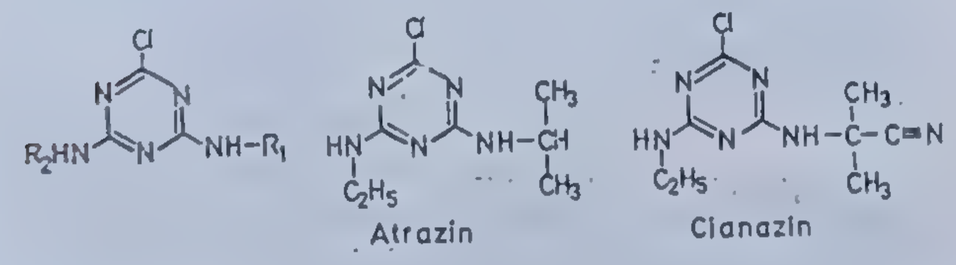


Quizalofop-etilul este un e. la fel de eficace ca și fluazifop-butilul și haloxifopul pentru combaterea buruienilor perene (costrei) din culturile de floarea soarelui și soia.

C. *Compuși cu trei atomi de azot în heterociclu*

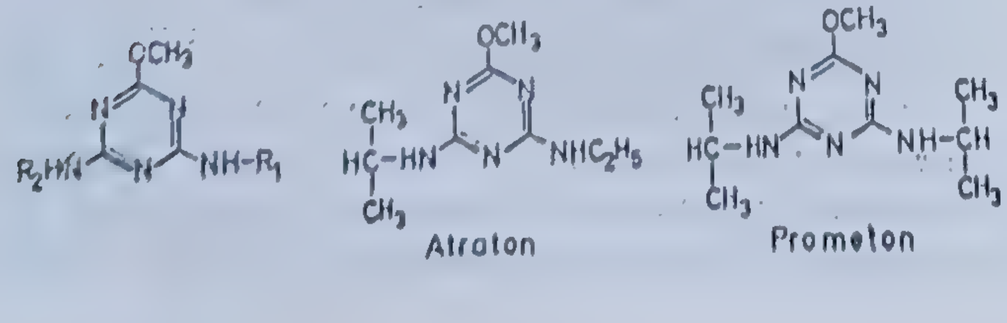
1. *Triazinele.* Sînt inhibitori tipici de fotosinteză, cu acțiune în special asupra dicotiledonatelor, dar și asupra unor graminee.

1.1. *Clorotriazinele*:



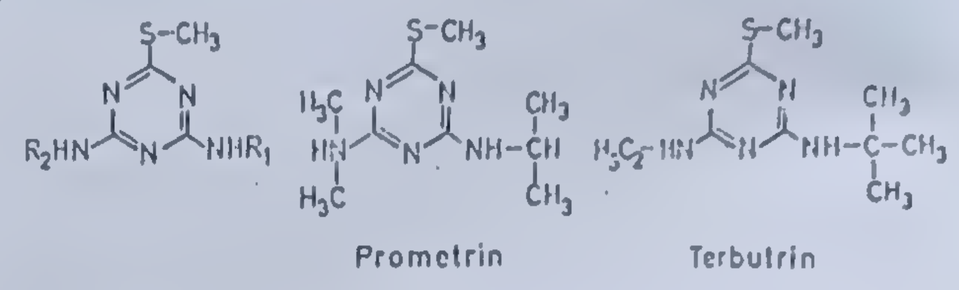
Constituie cea mai răspîndită clasă de e. pe plan mondial și în R. S. România. Principalii reprezentanți sînt: simazinul, utilizat cu precădere în pomicultură și viticultură, dar cu perspectiva de a substitui, cel puțin parțial, atrazinul, în culturile de porumb, datorită solubilității mai reduse și deci pericolului mai mic de levigare în sol și contaminarea apei freatice, atrazinul, principalul e. în cultura porumbului pe plan mondial și în România. Atrazinul rămîne un e. de bază prin eficacitate și selectivitate deosebită, preț de cost redus, toxicitate scăzută. Propazinul are caracteristici similare simazinului și atrazinului dar nu se folosește ca e. datorită selectivității mai reduse și remanenței mai ridicate. Este important ca însoțitor nedorit al preparatelor pe bază de atrazin. Cianazinul este o clorotriazină cu remanență mai redusă.

1.2. *Metoxitriazine*:



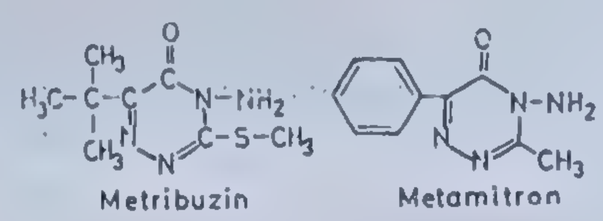
Sînt e. cu spectru total și mare remanență, mai puțin utilizate. Reprezentanții tipici: simeton, atraton, prometon. Din această grupă are o răspîndire mai largă secbumetonul, folosit în diverse amestecuri pentru culturile de lucernă și în pomicultură.

1.3. *Metiltiotriazine*:



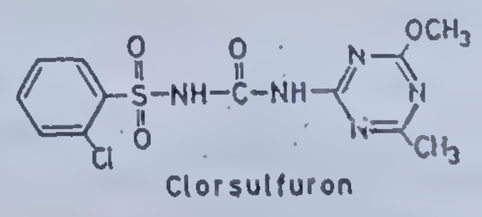
Sînt e. importante, mai ales prometrinul, compus cu largă utilizare la numeroase culturi, și terbutrinul, utilizat pentru combaterea unor graminee (*Apera spica venti*) din culturile de grîu.

1.4. *Triazinone*:



Din această categorie, deosebit de important este e. metribuzin, folosit în culturile de cartofi (este mai selectiv decît prometrinul) și soia. Metamitronul constituie un e. cu oarecare perspectivă în culturile de sfeclă.

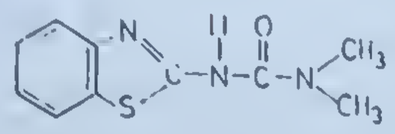
2. *Sulfonureidele*:



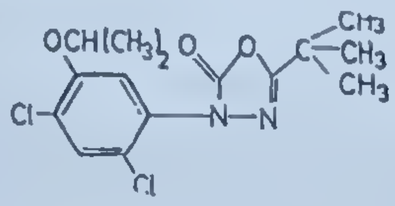
Sînt substanțe cu nucleu triazinic (mai rar diazinic), avînd o funcțiune ureică. Cu toate acestea, sulfonureidele sînt e. antigramineice. Acționînd prin inhibarea foarte specifică și înalt competitivă a sintezei aminoacizilor esențiali cu catenă ramificată, sînt practic netoxici pentru mamifere și păsări. Cel mai important e. din această clasă este clorsulfuronul, folosit în culturile de grîu și orz ca e. pre- și postemergent cu excelentă activitate și spectru larg de acțiune, putînd fi aplicat în cantități minime (5—25 g/ha). Principala deficiență a clorsulfuronului este remanența sa prea mare. În scopul corectării acestei deficiențe firma Du Pont a sintetizat un mare număr de alte sulfonureide mai puțin eficace decît clorsulfuronul, preconizate a fi utilizate în amestec cu acesta. În viitor, gama de culturi la care se aplică sulfonureidele va fi probabil extinsă.

D. *Compuși heterociclici cu alți atomi în ciclu.* Din această categorie fac parte compuși heterociclici cu funcțiune ureică

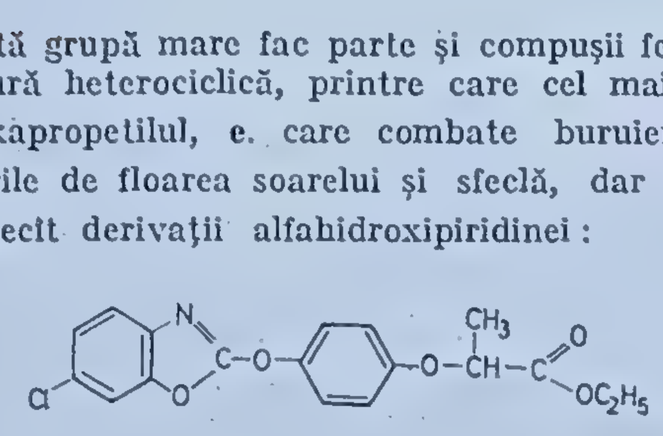
cum ar fi de pildă metabenztiazuronul, e. cu cea mai ridicată persistență:



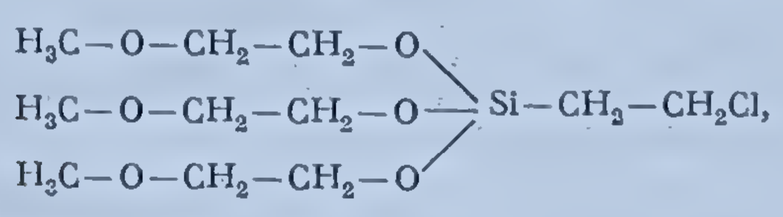
Oxidiazona este un e. utilizat la numeroase culturi, între care orezul:



Din această grupă mare fac parte și compușii fenoxi-fenoxi cu structură heterociclică, printre care cel mai important este fenoxapropetilul, e. care combate buruienile perene din culturile de floarea soarelui și sfeclă, dar mai puțin energici decît derivații alfahidroxipiridinei:



E. *Clase de* e. *în curs de dezvoltare.* Din această categorie fac parte silanii (primul reprezentant este etaceclasilul):



polimeri naturali biodegradabili cu acțiune erbicidă, mase plastice care au încorporate e. și mai ales spori ai unor ciuperci fitopatogene condiționați cu substanțe tensioactive, ca și e. clasice și care, în prezent, se utilizează în S.U.A. în livezile de citrice.

Direcții noi în dezvoltarea sintezei și utilizării e. pe plan mondial

1. *Soluții mai eficiente de utilizare a actualului sortiment.* Cercetările au arătat că posibilitățile oferite de actualul sortiment de e. sînt utilizate numai în proporție de cel mult 33%. Una din limitele utilizării actualului sortiment constă în sistemul de aplicare a e. reziduale, al cărui principiu este aplicarea unei „doze de șoc de e." o singură dată în cursul perioadei de vegetație, la semănatul culturii sau curînd după aceea. În acest fel, o mare parte din e. se pierde (prin descompunere fotochimică, chimică, biologică, prin volatilizare și levigare). Aplicarea dozei de șoc are ca scop ca, în condițiile tuturor acestor pierderi, să asigure menținerea efectului e. pînă la recoltarea culturii. În acest fel, abia 1, —2% din doza de e. este efectiv folosită (T. Baicu, 1987, Comunicare la Sesiunea IANB privind folosirea izotopilor în cercetările agricole). Soluția cea mai simplă constă în înlocuirea tratamentului de șoc cu tratamente secvențiale cu același e.: cercetările au arătat că, pe această cale, se poate reduce cu cel puțin 25% cantitatea de e. utilizată, obținîndu-se un efect superior și reducîndu-se pericolul pentru mediul ambiant. O soluție larg utilizată în prezent constă în înlocuirea tratamentului cu un singur e. cu amestecuri sau asociații de e. De regulă, în prezent, această tehnologie urmărește completarea spectrelor de acțiune ale e.: un graminicid se asociază cu un e. ce combate dicotiledonatele, uneori adăugîndu-se și un e. specific pentru combaterea buruienilor perene (la soia sau floarea soarelui se aplică trifluralinul asociat cu prometrin, uneori și un derivat al alfahidroxipiridinei pentru a combate costreiul sau alte buruieni perene). Un pas înainte s-a făcut prin folosirea pe scară largă a antagonismului între două categorii de substanțe, aparînd astfel substanțele antidot, folosite deocamdată mai ales la tiolcarbamați dar aflate în plină dezvoltare și diversificare. Un succes deosebit l-ar constitui extinderea substanțelor antidot la e. de tipul derivaților alfahidroxipiridinei, astfel încît acestea să poată fi aplicate direct la porumb, cultură la care costreiul provoacă cele mai mari pagube. O astfel de soluție este posibilă căci sortimentul cunoscut de antidoturi prezintă cîteva substanțe promițătoare în acest sens, iar anumiți derivați de alfa-hidroxipiridine au arătat o oarecare selectivitate în anumite stadii de dezvoltare ale porumbului. Abia, de curînd, s-a schițat tendința contrară, folosirea efectelor sinergice între pesticide în scopul potențării efectului e. și reducerea dozelor. Sîntem încă foarte departe de a aplica și chiar de a cunoaște toate efectele sinergice între diferite categorii de e., între e. și insecticide etc. Totuși, au apărut deja substanțe care, fără a fi e. în sine, se utilizează pentru calitatea lor de a stimula acțiunea e. (de pildă piperonilbutoxidul). O soluție exclusiv de aplicare constă în aplicarea unor tratamente secvențiale cu e. care-și stimulează reciproc acțiunea.

2. *Soluții mai eficace prin îmbunătățirea condiționării actualului sortiment de* e. Cercetările și chiar practica utilizării e. și a altor pesticide au arătat că ameliorarea formelor de condiționare a unor substanțe de mult cunoscute reprezintă o cale foarte eficientă de utilizare a potențialului actualului sortiment. Sub acest aspect condiționarea își poate aduce o contribuție prețioasă la obținerea de noi amestecuri de e. în scopul lărgirii spectrului de acțiune asupra diverselor buruieni, folosind eficiența rapoartelor antagoniste și sinergice, optimizarea remanenței prin amestecarea în raporturi cantitative precise a unor substanțe neremanente cu altele cu remanență redusă. Se pot folosi substanțe mai ușor biodegradabile pentru a anula descompunerea celor recalcitrante (MCPA pentru a stimula descompunerea 2,4,5-T, desmetrin pentru a stimula biodegradarea, terț-butilului și atrazinului). O tendință care se accentuează constă în înlocuirea pulberilor umectabile cu granule dizolvabile sau dispersabile, a emulsiilor concentrate cu dispersant sau emulsii apoase. Înlocuirea e. de șoc necesită și forme adecvate de condiționare a noilor e., respectiv producerea de e. care elimină treptat (în timp) substanțele active în mediu. S-au propus (și în parte s-au realizat) următoarele sisteme:

— sisteme de rezervă cu membrană ce controlează eliminarea e., așa-numitele capsule cu membrană cu difuzie controlată (aplicată deja la condiționarea altor pesticide, dar nu și la e.);

— sisteme de rezervă fără membrană (sisteme poroase);

— sisteme monolitice dispersate sau dizolvate într-o matrice polimerică, între care polimeri pe bază de 2,4,5-D eficace dacă nu se descompun prea lent pentru a realiza concentrații fitotoxice în sol (peste 0,08 mg/l apă);

— structuri laminate conținînd un film de e. între două filme de material plastic.

O problemă care nu privește direct industria chimică, dar este legată de evoluția condiționării pesticidelor este previzibila evoluție a aparatelor de aplicat pesticide prin folosirea electronicii, a senzorilor și a calculatoarelor.

3. *Tendințe în sinteza de noi* e. Evoluția gîndirii în domeniul utilizării e. se orientează cu precădere spre următoarele direcții:

— folosirea ca e. exclusiv a unor substanțe slab toxice pentru om și celelalte animale cu sînge cald (mamifere și păsări), problemă relativ mai simplă în cadrul acestor substanțe, decît în cazul sintezei insecticidelor. Într-adevăr, obținerea de substanțe cu acțiune e., netoxice pentru om, mamifere și păsări, se bazează pe existența a foarte numeroase procese metabolice strict specifice plantelor. În fond, acest procedeu se utilizează încă din timpul celui de al doilea război mondial, cînd s-au sintetizat pesticide similare hormonilor vegetali; și imediat după aceea, cînd s-au sintetizat unele grupe de inhibitori ai fotosintezei care domină și azi lumea e.

Exista totuşi o dogmă tacit acceptată: nu se pot obţine e. care să aibă concomitent spectru total (fitotoxice pentru toate plantele) şi să fie slab toxice pentru om, mamifere şi păsări. În momentul în care s-a obţinut însă insecticide netoxice această dogmă a devenit foarte neconvingătoare. Ca urmare, specialiştii de la Monsanto au sintetizat glifosatul, fitotoxic pentru 72 din cele 79 de genuri principale de buruieni, fiind însă slab toxic pentru om, mamifere şi păsări. Această calitate se bazează pe faptul că glifosatul acţionează prin blocarea acidului şikimic, absolut necesar vieţii plantelor, dar nesintetizat de către animale. În acest caz, sinteza de noi e. de succes nu este posibilă fără un studiu temeinic privind specificitatea metabolismului vegetal şi animal.

— Folosirea unor substanţe superactive, care sînt eficiente în cazul aplicării unor doze minime (dacă e. clasice se aplică în doze de 0,5—10 kg/ha, e. din această categorie se aplică în doze de 5—20 g/ha). În deceniul 1970—1980, în cursul căutării de noi e., mai multe grupe de cercetători au ajuns la concluzia că, de vreme ce plantele sintetizează aminoacizii esenţiali, iar animalele nu, blocarea sintezei acestora poate fi eficientă din punct de vedere e., substanţele implicate nefiind toxice pentru om, mamifere şi păsări. S-a ajuns la concluzia că ar fi foarte eficientă blocarea unei enzime implicate în sinteza aminoacizilor cu catenă ramificată (valină, izoleucină, leucină). Inhibitorii găsiţi de grupa de cercetători de la Du Pont (sulfonureidele) s-au dovedit a avea o afinitate de 1000 ori superioară compuşilor diazinici brevetaţi de cercetătorii de la American Cynamide. În acest caz, de asemenea, cercetările aprofundate asupra metabolismului au fost indispensabile obţinerii de e. noi superactive.
— Folosirea de e. cu remanenţă controlată, a căror degradare în sol să conducă la metaboliţi simpli, terminali (apă, dioxid de carbon, amoniac etc.) şi a căror persistenţă să coincidă cît mai exact cu nevoile tehnologice. Cercetările au arătat că remanenţa e. în sol depinde în principal de biodegradarea şi levigarea lor, în ambele procese jucînd un rol esenţial gradul de hidrofilie al substanţei (măsurat de obicei prin coeficientul de repartiţie apă/izooctan). În legătură cu aceasta, după ce se stabileşte formula generală a unei noi categorii de e., calculatorul planifică grupările adiacente hidrofile şi lipofile ce trebuie grefate pe noua structură.
4. *Tendinţe legate de rolul combaterii chimice în cadrul sistemelor alternative de combatere*:

— Printre metodele alternative de combatere se are în vedere stimularea seminţelor de buruieni pentru a le expune distrugerii mecanice. Aplicarea unui astfel de sistem necesită sinteza şi producerea industrială a unor fitohormoni sau substanţe mai simple care pot juca acest rol (de pildă etene);
— Un alt sistem are în vedere, dimpotrivă, folosirea de substanţe care să inhibe creşterea buruienilor, permiţînd plantelor de cultură să ia un avantaj şi să le domine. Aceste substanţe inhibitoare se cer de asemenea sintetizate;
— Un al treilea sistem are în vedere extinderea combaterii biologice a buruienilor, folosind în acest scop insecte fitofage sau ciuperci fitopatogene. Deşi aplicarea unui astfel de sistem pe scară largă nu este de aşteptat în viitoarele două decenii, datorită nerezolvării unor probleme de cercetare fundamentală, totuşi el joacă de pe acum un oarecare rol şi acest rol va creşte. În dezvoltarea acestui sistem industria chimică are un rol important de jucat. Astfel, în prezent, se utilizează în combaterea unor buruieni ciuperci fitopatogene. În acest scop, sporii respectivelor ciuperci se condiţionează cu substanţe tensioactive, în acelaşi mod ca şi e. clasice;

— Opinia tot mai favorabilă compuşilor naturali a impus căutarea de e. naturale (deşi adesea acestea s-au dovedit mai toxice decît produşii sintetici, mutagene şi cancerigene). S-au încercat în acest scop (cu succese foarte limitate) substanţe alelopatice produse de către plante şi metaboliţi microbieni (peptide, lactone, nucleozide, poliene, macrolactone, glutamide, chinone, piperazine, glucide). Uneori, după descoperirea unui e. natural, s-a dovedit mai economică sinteza lui chimică (este cazul glufosinatului de amoniu), dar în viitor s-ar putea dovedi mai economică producerea acestor substanţe prin biotehnologie (prin cultivarea *in vitro* a organismului producător, sau, în cazul substanţelor alelopatice, cultura de celule din planta producătoare).
— O importanţă crescîndă se acordă în prezent sistemelor de combatere integrată. În legătură cu aceasta se pot face următoarele observaţii:

a) combaterea integrată nu elimină combaterea chimică, ea fiind un sistem complex, flexibil, în care combaterea chimică joacă un rol important;

b) combaterea integrată nu are ca scop reducerea dozelor de e., ci optimizarea lor, ceea ce de obicei se soldează într-adevăr cu reduceri (uneori pînă la 80%), dar în cazuri particulare poate însemna şi creşteri ale dozei.

ERBIU, Er, element chimic cu caracter metalic, din grupa lantanoidelor, Z 68, A 167,26, structura stratului electronic exterior $4f^{12}6s^2$, starea de oxidare (III), descoperit de C. G. Mosander (1843), al cărui nume derivă de la Ytterby, oraş în Suedia. Se găseşte răspîndit în natură, $6{,}5 \cdot 10^{-4}$%, ca oxid în mineralul gadolinită sub formă de 6 izotopi stabili: ^{162}Er (0,25%); ^{164}Er(2%); ^{166}Er (35%); ^{167}Er(24%); ^{168}Er (29%) şi ^{170}Er(10%). Pe cale artificială au fost sintetizaţi doi radioizotopi: ^{169}Er (T = 9,4 d, β^-) şi ^{171}Er(T = = 7,5 h, β^-, γ). E. are volumul atomic 18,49, raza ionică 1,757 Å, d 9,045, p.t. 1522°C, p.f. 2510°C, momentul magnetic 9,4 μB, ionul Er^{3+} fiind colorat în roşu. Metal alb-argintiu cristalizat în reţele hexagonal-compacte. În aer îşi pierde luciul. Are caracter electropozitiv. Formează combinaţii numai în starea de oxidare (III), colorate în roşu, dintre care mai importante sînt:

— *Oxidul*, Er_2O_3, masa mol. 352,00, pulbere cristalină, roşie, d 8,8, insolubilă în apă, greu solubilă în acizi minerali. Se obţine din calcinarea azotatului bazic, oxalatului sau sulfatului la 1055°C Nu este redus de hidrogen.

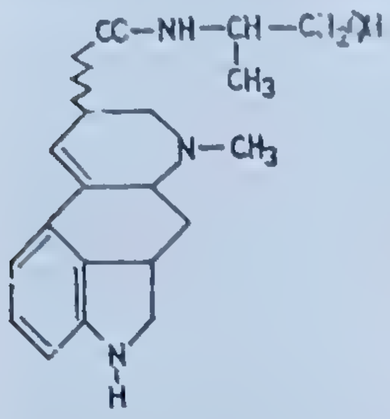
— *Clorura*, $ErCl_3 \cdot 6H_2O$, masa mol. 381,67, cristale roşietice, foarte delicvescente, solubile în apă şi acizi, parţial solubile în alcool. În soluţii apoase hidrolizează. Se obţine prin tratarea oxidului cu acid clorhidric concentrat şi evaporare la sec.

— *Sulfatul*, $Er_2(SO_4)_3$, masa mol. 622,58, pulbere albă, d 3,67, în aer absoarbe apa şi devine roşu-roz prin formare $Er_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, cristale transparente ca sticla, prisme roz-roşii, stabile în aer, d 3,24, solubil în apă, mai uşor la cald. Se obţine prin tratarea oxidului cu acid sulfuric. Prin încălzire la 125°C trece în sulfat anhidru.

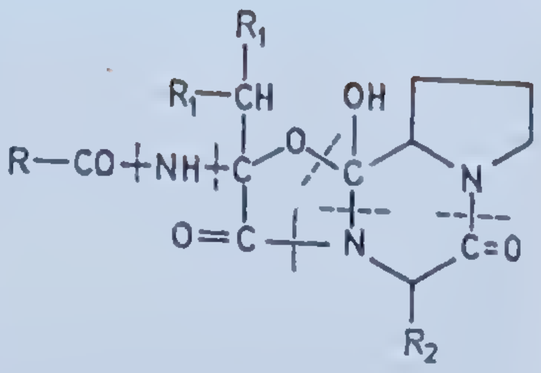
— *Azotatul* $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, masa mol. 442,31, cristale mari roşietice, delicvescente, care la 130°C pierde $4H_2O$. Se obţine prin tratarea oxidului cu acid azotic.

ERGOT, ALCALOIZI DIN ~, alcaloizi cu structură complexă, avînd în moleculă un nucleu indolic înglobat în *acidul lisergic*. E. sau cornul secarei (secara cornută, *Secale cornutum*) este sclerotul (miceliul) uscat al unei ciuperci parazite (*Claviceps purpurea*), care creşte în general pe graminee, dar mai cu seamă pe secară. E. conţine, pe lîngă alcaloizi şi aminoacizi (tirosină, triptofan, histidină, leucină, acid asparagic, betaină), amine biogene (histamină, tiramină), ulei, acid lactic, coloranţi, glucide, ergosterol. Alcaloizii din e. sînt molecule chirale care se prezintă sub forma unui enantiomer levogir cu activitate fiziologică, cel dextrogir fiind aproape inactiv. În molecula alcaloizilor din e. acidul lisergic sau izolisergic (stereoizomeri *cis/trans*, după cum poziţia grupării carboxilice din ciclul tetrahidropiridinic se află de o parte sau de alta a ciclului) este legat amidic de restul moleculei. *Ergobasina* şi stereoizomerul său (*cis/trans*) *ergobasinina* au o structură mai simplă, reprezentînd amida acidului lisergic

cu 2-aminopropanolul :



Ergobasina
(Ergobasinina)
Izomeri *cis/trans*



R—CO—: restul de acid lisergic
Ergotamină : $R_1 = H$;
$R_2 = C_6H_5—CH_2—$
Ergosină : $R_1 = H$;
$R_2 = (CH_3)_2CH—CH_2—$
Ergocristină : $R_1 = CH_3$;
$R_2 = C_6H_5—CH_2—$
Ergocriptină : $P_1 = CH_3$;
$R_2 = (CH_3)_2CH—CH_2—$
Ergocornină : $R_1 = CH_3$;
$R_2 = (CH_3)_2CH—$

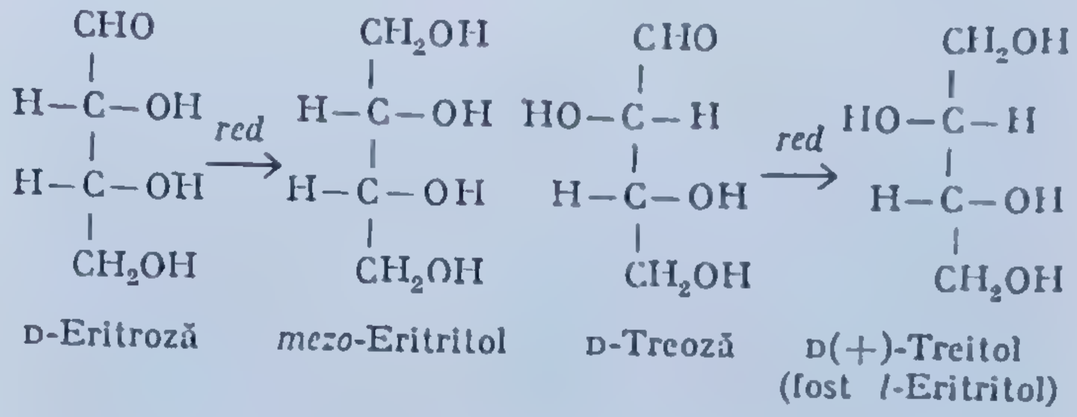
Ergolamina (ergotaminina), *ergosina* (ergosinina), *ergocristina* (ergocristinina), *ergocriptina* (ergocriptinina) și *ergocornina* (ergocorninina) au structuri mult mai complexe (reprezentînd perechi de izomeri *cis/trans*), care conțin în moleculă și un nucleu pirolidinic provenit din prolină. Prin hidroliza lor se obține întotdeauna acidul lisergic, alături de alți produși rezultați prin ruperea legăturilor care constituie heterociclurile condensate conținînd și atomi de oxigen și azot. Prin hidroliza ergotaminei, de exemplu, se obține, pe lîngă acid lisergic și fenilalanină, leucină, acid piruvic, amoniac și prolină. În e. au mai fost identificați și alți alcaloizi.
V. *Alcaloizi*

ERIONIT, mineral din clasa zeoliților naturali, provenit prin zeolitizarea rocilor sau a cenușei vulcanice în acumulări de sedimente pe fundul oceanelor sau a lacurilor cu apă alcalină, cît și sub formă de depozite sedimentare-continentale. Mineralul se include în clasa tectosilicaților cu rețea tridimensională, continuă, de tetraedre /SiO_4/ și /AlO_4/, cu cationi de bază K, Na, Ca și cu compoziția idealizată a celulei elementare : $(Ca, Mg, Na_2K_2)_{4,5}/AlSi_{27}O_{72}/ \cdot 27H_2O$. E. cristalizează în sistemul hexagonal avînd parametrii : $a = 13{,}26$ Å, $c = 15{,}12$ Å, cu o structură constituită dintr-un aranjament de inele hexagonale, paralele, cu dimensiuni interne de $15{,}1 \times 6{,}3$ Å și care comunică între ele prin inele octogonale deformate ($3{,}6 \times 5{,}2$ Å). Prin aceste canale pot difuza molecule cu diametrul cinetic de 4,3 Å, volumul de pori de 0,36 cm^3 și densitatea de 2,02—2,08 g/cm^3. În tabelul de mai jos s-au menționat datele rontgenografice structurale /110/ :

h k l	*d*(Å)	*I*	*h k l*	*d*(Å)	*I*	*h k l*	*d*(Å)	*I*
100	11,41	100	212	3,746	65	401	2,812	52
101	9,07	11	104	3,570	24	304	2,676	15
002	7,51	7	302	3,402	4	402	2,680	12
110	6,61	73	220	3,303	39	205	2,673	8
102	6,28	5	213	3,276	25	410	2,496	20
200	5,72	16	114	3,271	25	224	2,480	17
201	5,34	14	311	3,106	12	330	2,200	11
103	4,595	8	312	2,923	10	107	2,113	6
202	4,551	12	105	2,910	10	422	2,079	5
210	4,322	67	400	2,860	60	512	1,982	4
211	4,511	24	214	2,839	50	430	1,882	6
300	3,813	37				520	1,834	8

Zeolitul natural e. se utilizează ca și alte minerale similare ca adsorbanți ai compușilor cu sulf din gazele industriale, la fabricarea unor materiale de construcții, în industria cosmetică, drept catalizatori în reacțiile de hidrocracare a fracțiilor de petrol, sau suport pentru catalizatori.
V. *Zeoliți* ; *Tufuri vulcanice*

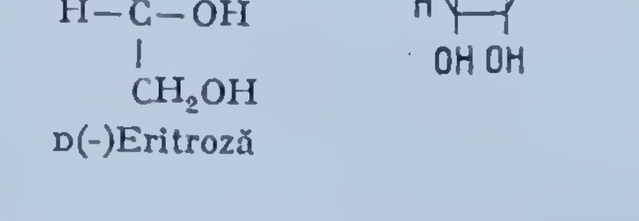
ERITRITOL (1,2,3,4-tetrahidroxi-butan), $C_4H_{10}O_4$, masa mol. 122,12, denumire generică utilizată pînă de curînd pentru tetritoli. Nomenclatura în vigoare reține denumirea de e. numai pentru *mezo*-e., care se poate obține prin reducerea D-eritrozei, în timp ce tetritolii optic activi, proveniți din treoze, sînt numiți treitoli :



D-Eritroză — *red* → *mezo*-Eritritol (fost *l*-Eritritol) ; D-Treoză — *red* → D(+)-Treitol

Treitolii (*l*- și *d*-, ace din etanol, p.t. 88,5°C, racemic, cristale din etanol, p.t. 72°C, foarte solubili în apă) nu au fost găsiți în natură : *mezo*-e. (prisme, p.t. 121,5°C, solubil în apă, cu gust dulce) apare liber în unele alge și ca ester al acidului orselic (acid 2-metil-4,6-dihidroxibenzoic) în unii licheni. Prezența sa a mai fost semnalată în urina umană în cazuri de denutriție. Unele bacterii pot transforma *mezo*-e. în piritruloză. Poate fi preparat pe numeroase căi, cele mai mari cantități putîndu-se obține plecînd de la amidon.

ERITROZĂ (1,2,3-trihidroxi-butiraldehida), $C_4H_8O_4$, masa mol. 120,11, sirop, prezintă mutarotație. Prin oxidarea e. se obține acid *mezo*-tartric,



D(-)Eritroză

trecînd prin acidul *l*-eritronic. Se formează prin degradarea Ruff a acidului D-arabonic (provenit din arabinoză).

ERORI ÎN ANALIZA CHIMICĂ, categorii de greșeli care pot afecta în mod însemnat rezultatele unei analize : erori determinate de prelevarea și prelucrarea necorespunzătoare a probei supuse analizei ; erori de măsură (erori de cîntărire la balanța analitică, erori de măsurare a volumelor de soluție sau de gaze, erori date de senzorii analitici și aparatura de măsură a mărimilor fizice și fizico-chimice etc.) ; erori determinate de reacția chimico-analitică care stă la baza metodei de analiză. Toate aceste categorii de erori pot fi *sistematice* și *întîmplătoare*.

Erorile sistematice au cauze care pot fi descoperite și deci pot fi eliminate printr-un studiu minuțios al metodei de analiză și printr-o verificare atentă a aparaturii. Erorile sistematice se produc întotdeauna într-un anumit sens : rezultatele sînt totdeauna mai mici sau totdeauna mai mari decît valoarea reală.

Erorile întîmplătoare sau aleatoare sînt cauzate de faptul că o serie de factori care acționează asupra rezultatului analizei scapă posibilității de a fi controlați și provoacă dife-

rențe între măsurări. În condiții normale de lucru, erorile întîmplătoare sînt inerente și inevitabile și se produc în ambele sensuri. În cazul efectuării unui număr foarte mare de determinări, erorile întîmplătoare se anulează. Erorile întîmplătoare sînt în general mai mici în comparație cu erorile sistematice și rămîn, în general, cuprinse între anumite limite. Erorile întîmplătoare mai mici sînt mai frecvente decît cele mai mari. Pe baza unei serii de analize repetate, se pot stabili limitele între care variază practic erorile întîmplătoare, adică *domeniul de împrăștiere* a rezultatelor individuale. Cunoscînd domeniul de împrăștiere a rezultatelor se pot elimina din calcul determinările cu *valori anormale*, care depășesc limitele domeniului de împrăștiere și totodată se pot elimina cauzele care le produc: dereglarea unui instrument de măsură, oboseala sau greșelile operatorului etc. Dacă se analizează rezultatele obținute la determinarea unui anumit component din același material, prin aceeași metodă și cu aceleași aparate, dar efectuate în mai multe laboratoare, se va constata că domeniul de împrăștiere a rezultatelor tuturor acestor laboratoare este mai larg, comparativ cu domeniul de împrăștiere a unui singur laborator. Intervin în acest caz surse noi de variabilitate ca: condiții de lucru diferite; diversitatea analiștilor cu pregătire și aptitudini diferite etc. Fiecare dintre aceste surse aduce cîte o *abatere sistematică* într-un sens sau altul, dar pentru ansamblul laboratoarelor, aceste abater se manifestă ca *erori întîmplătoare*. Dacă comparația se face numai între două laboratoare, diferența constatată apare ca eroare sistematică a unuia din laboratoare sau a ambelor laboratoare. Încadrarea unei erori în categoria sistematică sau întîmplătoare trebuie să țină seama de condițiile de obținere a rezultatelor și de numărul acestora. Interpretarea rezultatului unei analize, fie că se referă la o singură determinare, fie că se referă la media mai multor determinări, se face în mod obișnuit prin evaluarea *erorii absolute* și a *erorii relative*.

Eroarea absolută, ε_a, este diferența dintre valoarea reală μ și valoarea obținută prin determinare x:

$$\varepsilon_a = \mu - x \tag{1}$$

Eroarea relativă, ε_r, este raportul dintre eroarea absolută și valoarea reală:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_a}{\mu} = \frac{\mu - x}{\mu} \tag{2}$$

Pentru o metodă afectată de o eroare sistematică, eroarea absolută poate rămîne constantă, eroarea relativă va fi însă cu atît mai mică cu cît cantitatea de determinat sau valoarea mărimii μ este mai mare. E. în a.c. imprimă o serie de caracteristici de performanță metodelor de analiză care, împreună cu caracteristici de alt ordin (complexitate tehnică, timp de execuție, preț de cost etc.), concură la alegerea optimă a unei metode adecvată scopului. În optimizarea sau alegerea optimă a unei metode de analiză se apelează la *criteriile de performanță*: *precizie* și *corectitudine*.

Precizia în analiza chimică se referă la împrăștierea rezultatelor unei mulțimi de determinări în jurul mediei lor și este apreciată prin *abaterea standard*:

$$S_x = \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i - \bar{x}}{n-1} \right)^{1/2} \tag{3}$$

în care $x_1, x_2 \ldots x_i$ reprezintă mulțimea rezultatelor, $\bar{x}$ — *media rezultatelor*, iar n — *numărul rezultatelor*. Trebuie subliniat *caracterul estimativ* al mărimilor S_n și $\bar{x}$, ele fiind evaluate dintr-o mulțime finită. Procesul analitic fiind un *proces complex* format din mai multe etape distincte și succesive, la estimarea abaterii standard și deci a preciziei metodei de analiză trebuie specificate totdeauna condițiile de obținere a mulțimii de date $x_1, x_2 \ldots x_i$ care au intrat în calcul. Astfel, de exemplu, dacă se iau în considerație etapele esențiale ale procesului analitic: prelevarea eșantionului primar din materialul de analizat și omogenizarea lui avansată; luarea din acesta a probei de analizat de masă sau volum bine definite; derivatizarea chimică a probei în scopul pregătirii ei pentru determinare; măsurarea unei proprietăți analitice și calculul rezultatului, fiecare din aceste etape poate fi afectată de erori, ceea ce face ca S_x să aibă semnificație utilă numai dacă mulțimea de date s-a obținut parcurgînd toate etapele, de fiecare dată. Dacă etapele inițiale sînt unice precizia estimată se referă numai la ultimele etape. Dacă în una din etapele inițiale se comite o eroare, aceasta se transmite pînă la etapa finală, abaterea standard, deci corect calculată, nu mai poate constitui un criteriu de preformanță în luarea deciziei. De cele mai multe ori eșantioanele primare, ca și materialul însuși din care au fost prelevate nu au un *comportament staționar*, ele putînd evolua în timp. Din această cauză, dacă mulțimea de date introdusă în relația (3) aparține unui interval lung de timp, S_x va fi mai mare decît în cazul efectuării determinărilor într-un interval mai scurt de timp. Rezultă din cele de mai sus că practic nu se poate vorbi de metode de analiză ci de *sisteme complexe de analiză*, în care toate etapele au importanță egală, iar *funcția de utilitate pe baza căreia se formulează deciziile* necesită un personal cu o înaltă calificare multilaterală. Analistul trebuie să cunoască și să corelеze o multitudine de aspecte, de la cele privind semnificația și evoluția chimică a eșantionului prelevat pînă la metodele de calcul statistic al rezultatului final, trecînd prin metodele analitice de separare, concentrare, derivatizare și determinare.

În literatura de specialitate, în locul noțiunii de precizie se mai folosesc și alte noțiuni, ca: *reproductibilitate*, *repetabilitate*, *variabilitate*, *imprecizie* etc. Toate acestea creează adesea confuzii și greșeli în interpretarea rezultatelor. O serie de alte modalități de exprimare a preciziei sînt uneori folosite:
— abaterea standard de estimație pentru rezultatele medii a n determinări: $S_x = S_x/\sqrt{n}$;
— abaterea standard relativă de estimație: $S_x/\bar{x}$;
— abaterea standard relativă procentuală sau coeficient de variație: $\frac{S_x}{x} \cdot 100$;
— dispersia de estimație: S_x^2;
— deviația medie absolută de estimație: $\sum_{i=1}^{n} \frac{\bar{x} - x_i}{n}$

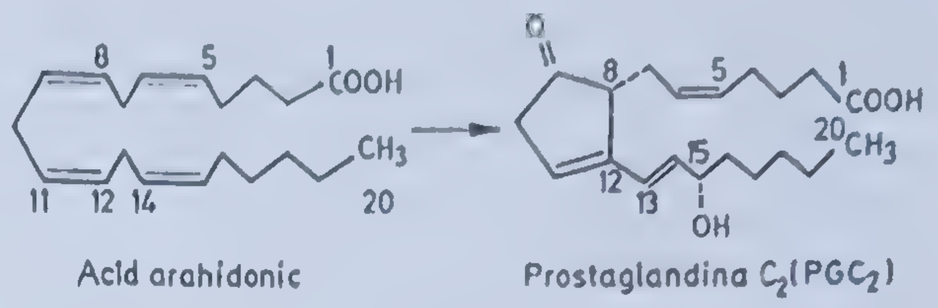
Corectitudinea metodelor de analiză reprezintă deviația rezultatelor (unice sau medii) de la valoarea reală. În cazul simplificat, al unor rezultate de analiză afectate de o abatere sistematică constantă, corectitudinea poate fi evaluată prin diferența dintre valoarea reală a conținutului în specia analizată și valoarea reală a mediei distribuției normale a rezultatelor obținute la repetarea analizei probei. Rezultă că o corectitudine bună se obține dacă abaterea sistematică este mică și o abatere standard deasemenea cît mai mică. Apelînd la rezultatele medii, corectitudinea se îmbunătățește ca urmare a micșorării abaterii standard. Dacă abaterea sistematică este absentă, corectitudinea se evaluează, ca și precizia, prin abaterea standard. Rezultă că îmbunătățirea performanțelor de determinare ale unui sistem analitic implică mainte de toate înlăturarea sau cel puțin micșorarea erorilor sistematice. Evaluarea corectitudinii unui sistem analitic presupune analiza unui număr cît mai mare de probe omogene, diferite, cît mai reprezentative în raport cu materialul supus analizei. Se apelează la standarde cu compoziție similară cu a probei de analizat, deoarece răspunsul unui sistem analitic la un component din probă este influențat de alte componente prin *efectul de matrice*. Alte elemente din probă, în afara celui de analizat, afectează răspunsul sistemului, fenomenul numindu-se

interferență. Într-un astfel de caz semnalul datorat speciei de determinat nu poate fi evaluat separat de semnalele altor componenți din probă. Așa, de exemplu, undele polarografice a două specii chimice care sînt electroactive în domenii apropiate de potențial se suprapun în măsură mai mare sau mai mică în funcție de diferența dintre potențialele lor de semiundă. Măsurarea sau înregistrarea altor mărimi additive conduce de asemenea la suprapuneri ale semnalelor (spectre de absorbție, picuri cromatografice etc.). Gradul de suprapunere a două curbe experimentale reprezentînd semnalul analitic al unei metode se numește *rezoluție* (v. *Cromatografie*). Pentru mărirea rezoluției, deci a selectivității sistemelor analitice, se poate acționa prin perfecționări adecvate aduse instrumentației și prin prelucrarea semnalelor prin tehnici de descompunere a semnalului global în semnalele componente.

Bibl.: Liteanu, C., Rică, I., *Optimizarea proceselor analitice*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1985; Ceaușescu, D., *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică*, Ed. Tehnică, București, 1982; Dănet, A., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, I.P.B. — București, 1988; Luca, C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983; Kolthoff, I. M., Elving, P. J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Partea I, vol. 1, John Wiley, New York, 1978.

EROZIUNE, proces relativ lent de uzură a conductelor sau a aparatelor metalice, datorită frecării lichidelor, aburului, respectiv a gazelor de pereții acestora. Uzura poate fi provocată și de materialele abrazive în suspensie în lichide (de exemplu prin nisipul purtat de apă). În reactoarele de electrocracare (v. *Electrocracare*) se produce e. intensă a tubului de reacție, din cauza vitezelor foarte mari, de peste 1000 m/s, și a particulelor de negru de fum, trebuind să fie înlocuit după numai 200 h de funcționare. De asemenea, electrodul superior de cupru se schimbă la 1000—2000 ore de funcționare, sau se manșonează. În reactoarele tubulare pentru piroliza hidrocarburilor la temperaturi înalte (peste 850°C), în prezența aburului, se formează și cocs. Acesta, fiind antrenat de amestecul gazos din reactor, cu viteze de ordinul sutelor de m/s, erodează tuburile, dar mai ales coturile, după numai cîțiva ani de funcționare. Scăpările aburului cu presiuni de peste 25 bar printre flanșele de îmbinare, din cauza ruperii parțiale a garniturii, erodează pragul flanșei după numai cîteva ore.

ESENȚIALI, ACIZI GRAȘI ~, acizi monocarboxilici aciclici liniari cu 3—18 atomi de carbon (conținînd cu excepția termenilor C_3 și C_5 un număr par de atomi de carbon), denumiți *esențiali* pentru că neputînd fi sintetizați de către mamifere, aportul lor prin alimentație este obligatoriu. Experimente efectuate pe șobolani sugari sau imaturi, în alimentația cărora lipsesc grăsimile, arată că aceștia se dezvoltă greu, manifestă multe simptome patologice și, în final, mor. Dacă însă în alimentația acestor șobolani se adaugă *acid linoleic* (linolic, *Z*, *Z* - 9, 12-octadecadienoic, cu *p.t.* = −5°C), *linolenic* (*Z*, *Z*, *Z*-9, 12, 15-octadecatrienoic, cu *p.t.* = −11°C) sau *arahidonic* (*Z*, *Z*, *Z*, *Z*-5, 8, 11, 14-eicosatetraenoic, cu *p.t.* = − 49,5°C), acizi grași esențiali, simptomele patologice dispar și animalele se dezvoltă în continuare în mod normal. Acizii grași saturați și cei cu o singură legătură dublă nu se bucură de această proprietate. Spre deosebire de acizii grași esențiali, ei pot fi sintetizați în organismul mamiferelor din diverși precursori. Cel mai răspîndit acid gras esențial la mamifere este acidul linoleic, care reprezintă 10—20% din totalul de acizi grași din compoziția gliceridelor și fosfogliceridelor. Mamiferele nu pot sintetiza acid linoleic și linolenic, care pot fi însă obținuți din plante, unde se află din abundență. Acidul arahidonic, absent în plante, poate fi sintetizat de mamifere prin utilizarea ca precursor a acidului linoleic. Acizii grași esențiali sînt precursori în biosinteza unor derivați ai acizilor grași denumiți *prostaglandine*, compuși biologici de tip hormonal, care, în cantități foarte mici, au efecte profunde asupra unor importante activități fiziologice. Din acidul arahidonic, printr-o ciclizare realizată la nivelul atomilor C_8 și C_{12}, se formează un ciclu pentaatomic, caracteristic prostaglandinelor. Se cunosc numeroase prostaglandine cu număr variabil de legături duble și cu substituenți diferiți, notate E_1 (PGE_1), F_1 (PGF_1), F_2(PGF_2), C_2(PGC_2) etc.



Acid arahidonic — Prostaglandina C_2 (PGC_2)

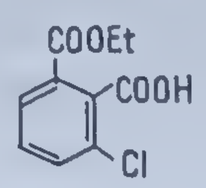
V. *Acizi carboxilici, Prostaglandine*.

ESTERI, substanțe a căror formulă provine din cea a acizilor prin înlocuirea hidrogenului mobil cu un rest organic; această definiție are unele excepții, de exemplu: hidracizii nu dau naștere la e. ci la halogeno-derivați, iar acidul cianhidric la nitrili; o serie de substanțe a căror aciditate nu provine din funcții acide ci din alți factori structurali (acid picric, ascorbic, uric, barbituric, cianuric) dau alchil-derivați care nu sînt considerați e. În schimb acizii derivați de la pseudohalogeni (acid cianic, izocianic, tiocianic, izotiocianic, selenocianic etc.) dau alchil-derivați ce sînt considerați a fi e. E. sînt derivați funcționali atît ai acizilor cît și ai alcoolilor, provenind din condensarea acestora prin eliminare de apă. Această eliminare poate avea loc fie intermolecular, fie intramolecular, în care caz e. hidroxiacizilor organici poartă numele de lactone, iar e. acizilor hidroxisulfonici sînt denumiți sultone. După natura acizilor, e. pot proveni din acizi anorganici ori organici. Acizii mai pot fi mono- ori polifuncționali astfel că în acest ultim caz e. pot fi neutri (cînd toți hidrogenii acizi sînt înlocuiți cu resturi organice) sau e. acizi (cînd sînt înlocuiți doar o parte din hidrogenii mobili). După natura componentei hidroxilice se disting e. ai alcoolilor, enolilor ori fenolilor. Au o deosebită importanță poliesterii macromoleculari provenind din molecule polifuncționale atît de acid cît și de alcool; se cunosc și se folosesc pe scară largă fibre poliesterice sintetice (de exemplu polietilen-tereftalat). E. acizilor organici și lactonele au o largă răspîndire în natură. Astfel se pot menționa uleiurile și grăsimile vegetale și animale care sînt triesteri ai glicerinei (glicerolului) cu acizi monocarboxilici avînd catene saturate sau nesaturate (în majoritate, catene neramificate cu număr par de atomi de carbon, predominînd acizii palmitic, stearic, oleic, elaidic, palmitoleic, linolic, linolenic, cu 16 și 18 atomi de carbon). Cerurile vegetale și animale (v. *Ceruri*) sînt e. ai acizilor superiori cu alcooli superiori, ambele componente avînd catene neramificate. Taninurile vegetale sînt e. ai glucozei cu cinci resturi de acid galic parțial sau total esterificat; alți produși folosiți pentru tăbăcirea pielor sînt depsidele (polieșteri ai acidului galic). Unele antibiotice conțin grupe esterice, de exemplu eritromicina, care este o lactonă macrociclică. Insecticidele naturale din grupa piretroidelor sînt e. ai acidului crisantemic; în prezent se prepară analogi sintetici ai acestora. O importanță esențială pentru viață o au e. macromoleculari proveniți dintr-un acid tribazic (acidul fosforic) și un poliol (riboza ori deoxiriboza de care sînt atașate baze organice heterocyclice), formînd polinucleotidele (ADN, respectiv ARN) care poartă informația genetică și condiționează toate funcțiile celulelor vii. În timp ce lipidele sînt e. organici ai unui triol (glicerolul), membranele celulare au în componența lor e. organici și fosfonici (fosfatide) ai unor aminoalcooli: colină în cazul lecitinelor, etanolamină în cazul cefalinelor, sfingosină în cazul sfingolipidelor. În activitatea neuromusculară a organismelor superioare, mesagerul primordial al transmiterii influxului nervos de la terminațiile nervilor prin sinapse la celulele musculare este e. acetic al aminoalcoolului numit colină; enzima

care catalizează esterificarea și hidroliza, acetilcolin-esteraza, asigură funcționarea normală a organismelor. Blocarea acestei enzime (de exemplu prin gazele toxice de luptă neuroparalizante, esteri fluorofosfinici) cauzează moartea rapidă prin blocarea mușchilor cardiaci și respiratori. Unii acizi, atît anorganici cît și organici, nu sînt stabili în stare liberă ci doar sub formă de e.; astfel sînt acizii hipocloros, azotos, carbonic, carbamic, azodicarboxilic, diazoacetic, majoritatea peracizilor organici etc.; de asemenea sînt nestabili ortoacizii organici, de exemplu acidul ortoformic $HC(OH)_3$ și anorganici, de exemplu, acidul ortocarbonic $C(OH)_4$; toți acești acizi se descompun la încercarea de izolare în stare pură, însă e. lor cu alcoolii inferiori pot fi izolați și purificați, și au diferite utilizări.

Nomenclatură

Conform regulilor de nomenclatură IUPAC, e. se denumesc după denumirea generală: (carboxilat) de (alchil, aril), de exemplu formiat de metil, acetat de *n*-butil, cloroformiat de etil, acetat de vinil, benzoat de fenil etc. Pentru e. acizilor policarboxilici denumirea este analoagă, de exemplu malonat de dietil (pentru aceeași substanță se mai folosește și denumirea malonat de etil), ftalat de di-*n*-butil. Pentru e. poliolilor denumirea se formează similar, de exemplu diacetat de etilen, tripalmitat de glicerol, trinitrat de glicerol (în locul denumirii greșite de trinitroglicerină). Mai puțin folosită este denumirea de tip anglo-saxon, în care alchilul precede acilul, de exemplu poli(vinilacetat), dietilmalonat, dimetiltereftalat, dietilsulfat, tri-(*o*-cresil)-fosfat. Cînd este vorba de e. ai unor acizi ori alcooli polifuncționali, grupele diferite se aranjează în ordine alfabetică și se separă prin liniuță de despărțire, ori, cînd sînt doar două, prin conjuncția „și", de exemplu: acetat-cloroacetat de *p*-fenilen $CH_3COO\text{-}C_6H_4\text{—}OCOCH_2Cl$, sau malonat de etil și metil $EtOCO\text{—}CH_2\text{—}COOMe$. Se poate folosi și o expresie de tip: e. (alchilic, arilic etc.) al (acidului), de exemplu ester benzilic al metioninei. E. acizi ai acizilor policarboxilici și sărurile lor se denumesc analog cu sărurile acide și e. neutri, cationii fiind citați înaintea grupelor alchil, aril etc., de exemplu hidrogeno-3-cloroftalat de 1-etil:



E. acizilor anorganici

Se vor discuta e. oxiacizilor anorganici, grupîndu-i după natura acizilor în ordinea grupelor sistemului periodic al elementelor. Ca metode generale de preparare, se pot cita:

1) Reacția directă dintre acid și alcool, cu eliminarea de apă care trebuie forțată prin diferite metode pentru a deplasa echilibrul spre formarea totală a e. În cazul acizilor polibazici pot rezulta e. acizi.

2) Reacția dintre sărurile acizilor anorganici (cu metale alcaline ori cu argint) și halogenuri de alchil.

3) Reacția dintre anhidride, halogenuri sau oxihalogenuri ale acizilor și alcooli sau alcoxizi ori fenoxizi metalici.

4) Reacția acizilor, halogenurilor sau oxihalogenurilor cu alchene ori cu epoxizi.

Ca proprietăți, e. neutri, lipsiți de punți de hidrogen, sînt compuși puțin polari; e. cu alcooli inferiori ai acizilor cu masă moleculară mică sînt substanțe volatile (nitritul și hipocloritul de metil sînt gazoși în condiții normale); majoritatea e. neutri sînt distilabili și nemiscibili cu apa. E. acizi au proprietăți acide, dau săruri cu bazele, sînt nevolatili și sînt solubili total sau parțial în apă. Apa hidrolizează la cald toți e. anorganici, dînd acizii liberi și alcooli; hidroliza este catalizată de acizi sau baze.

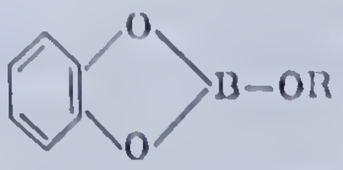
Elemente ale grupei a III-a: ortoborați de trialchil. Acești e. se obțin din alcool și acid boric:

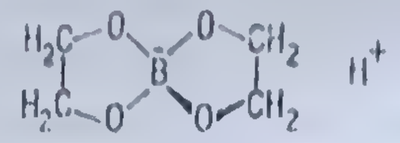
$$3ROH + B(OH)_3 \rightleftharpoons B(OR)_3 + 3H_2O$$

Apa trebuie îndepărtată, de exemplu ca azeotrop cu alcoolul. O altă metodă este trans-esterificarea:

$$3ROH + B(OR')_3 \rightleftharpoons B(OR)_3 + 3R'OH$$

În această reacție echilibrul trebuie deplasat, de exemplu prin distilarea esterului mai volatil. 1,2- și 1,3-dioli formează e. ciclici ai acidului boric și complecși cu caracter puternic acid:





Datorită acestei complexări, se poate doza acidul boric sau diolul prin măsurători de conductibilitate electrică, titrare *p*H-metrică, ori exaltarea rotației optice la glicoli optic activi. E. acidului boric sînt în general ușor hidrolizabili. E. alcoolilor inferiori formează amestecuri azeotrope cu acești alcooli, de exemplu azeotropul conținînd 30% metanol și 70% $B(OMe)_3$.

Cu alcoxizi de sodiu ei dau complecși de tipul $Na^+[B(OR)_4]^-$, care stau la baza fabricării borohidrurii de sodiu:

$$NaB(OMe)_4 + 4H_2 \xrightarrow{700°C} 4\,MeOH + NaBH_4$$

Cu derivați Grignard, e. borici dau e. ai acizilor boronici, borinici și borani:

$$B(OEt)_3 + RMgX \rightarrow RB(OEt)_2 + EtOMgX$$

$$RB(OEt)_2 + RMgX \rightarrow R_2B\text{—}OEt + EtOMgX$$

$$R_2B\text{—}OEt + RMgX \rightarrow R_3B + EtOMgX$$

Elemente ale grupei a IV-a: tetraalcoxisilani (ortosilicați de tetraalchil). Reacția dintre tetraclorura de siliciu și alcooli (sau alcoxizi de sodiu) duce la înlocuirea treptată a atomilor de clor cu grupe alcoxi; produșii intermediari pot fi izolați fiindcă reactivitatea lor este din ce în ce mai redusă pe măsura progresării reacției:

$$SiCl_4 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} Cl_3Si\text{—}OR \xrightarrow[-HCl]{+ROH} Cl_2Si(OR)_2 \xrightarrow[-HCl]{+ROH}$$

$$\rightarrow ClSi(OR)_3 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} Si(OR)_4$$

Reacția decurge în condiții blînde cu alcoolii inferiori (metilic, etilic), dar din cauza factorilor sterici, alcoolii terțiari ca de exemplu *t*-butanolul cer condiții drastice (reacția $SiCl_4$ sau SiF_4 cu $KOCMe_3$). Din tetrametoxisilan se pot obține prin transesterificare derivați ai alcoolilor superiori, de exemplu ai izopropanolului:

$$Si(OMe)_4 + 4\,i\text{-}PrOH \rightarrow Si(O\,i\text{-}Pr)_4 + 4MeOH$$

Reacția dintre tetraalcoxisilanii proveniți de la alcoolii inferiori (metanol, etanol) și compuși organomagnezieni permite obținerea unor e. ai acizilor alchilsilicici:

$$Si(OEt)_4 \xrightarrow[-ClMgOEt]{MeMgCl} MeSi(OEt)_3 \xrightarrow[-ClMgOEt]{MeMgCl} Me_2Si(OEt)_2$$

Hidroliza tetraalcoxisilanilor duce la polisiloxani liniari, la ciclopolisiloxani şi la derivaţi policiclici, din care oligomerii inferiori au putut fi izolaţi individual. Literatura acestui domeniu al polisioxanilor sau siliconilor este prea vastă ca să poată fi rezumată în cadrul acestei monografii. Se va aminti doar că procedeul sol-gel, care pleacă de la alcoxisilani, permite un control mult mai fin al produşilor polisiloxanici decît metoda clasică (hidroliza unui amestec de dialchil-diclorosilan cu trialchil-clorosilan).

Elemente ale grupei a V-a: *A. Nitriţi* (esterii acidului azotos). Esterificarea alcoolilor cu oxizi de azot, cu acid azotos (nitrit de sodiu şi acid sulfuric diluat), sau cu clorură de nitrozil în prezenţa piridinei duce la nitriţi de alchil cu randamente bune. Pe de altă parte reacţia halogenurilor de alchil cu nitrit de sodiu sau de argint duce fie la nitriţi de alchil, fie la nitroderivaţii izomeri, fie la amestecuri ale acestora, în funcţie de condiţii: sărurile de argint şi folosirea unor solvenţi aprotici dipolari cum este dimetil-sulfoxidul reduc randamentul în e. şi-l măresc pe cel în nitroderivat. Nitriţii de alchil se deosebesc de nitroderivaţii izomeri prin uşoara lor hidroliză în mediu acid sau alcalin şi prin reducerea la alcooli (în mediu alcalin, nitroderivaţii primari sau secundari dau săruri ale acizilor nitronici (aci-nitro-derivaţilor); reducerea nitroderivaţilor duce la amine primare). Utilizarea nitriţilor de alchil ca sursă de acid azotos în medii nepolare se bazează pe uşoara hidroliză a acestor compuşi, de exemplu nitriţii de amil sau izoamil la prepararea sărurilor de diazoniu solide cum sînt tetrafluoroboraţii. Compuşii cu metilen activ reacţionează cu nitriţii de alchil, dînd naştere oximelor, care pot apoi fi hidrolizate:

$$ROOC-CH_2-COR' \xrightarrow{HNO_2} ROOC-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COR' \xrightarrow[-NH_2OH]{+H_2O} ROOC-CO-COR'$$

B. Nitraţi (e. acidului azotic). Metoda cea mai uzuală pleacă de la alcool şi acid azotic concentrat (eventual cu acid sulfuric concentrat) la temperaturi scăzute (0—10°C) pentru a preveni oxidarea alcoolului şi cu eventuală adăugare de uree pentru a lega oxizii de azot:

$$ROH + HNO_3 \rightleftharpoons RONO_2 + H_2O$$

Alchenele adiţionează acid azotic ducînd la nitraţi de alchil:

$$Me_2C=CH_2 + HNO_3 \rightarrow Me_3C-ONO_2$$

Derivaţii halogenaţi cu nitrat de argint pulverizat fin, ori în soluţie de acetonitril, formează esterii azotici. Hidroliza esterilor azotici decurge în mediu bazic printr-un mecanism complicat care dă naştere la mai mulţi produşi:

$$RCH_2CH_2ONO_2 \xrightarrow{HO^-} \begin{cases} RCH_2CH_2OH + RCH=CH_2 + NO_3^- \\ RCH_2CHO + NO_2^- \end{cases}$$

În schimb, acidul sulfuric concentrat dă cu nitraţii de alchil ioni de nitroniu, ceea ce permite folosirea e. azotici în reacţii de nitrare:

$$RONO_2 + H_2SO_4 \rightarrow ROH + NO_2^+ HSO_4^-$$

Compuşii cu metilen activ sînt nitraţi în prezenţă de etoxid de sodiu:

$$PhCH_2CN \xrightarrow[EtONa]{EtONO_2} [PhC(CN)NO_2]^- Na^+ + 2\,EtOH$$

Reducerea e. nitrici, ca şi cea a celor azotoşi, duce la alcooli. Utilizarea principală a nitraţilor polioliilor este ca explozivi: trinitratul glicerolului impregnat în kieselgur este dinamita; dinitratul etilen-glicolului şi tetranitratul pentaeritritolului sînt mai puţin sensibili la şoc. Un di- şi trinitrat al celulozei este pulberea fără fum (xilita sau fulmicotonul).

C. E. acidului fosforos, fosfiţi de alchil. Triclorura de fosfor în exces reacţionează cu alcoolii dînd fosforodicloriditi de alchil hidrolizabili la monoalchil-fosfiţi tautomeri:

$$ROH + PCl_3 \xrightarrow{-HCl} RO-PCl_2 \xrightarrow{H_2O} ROP(OH)_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons RO-PH(O)OH$$

În proporţii apropiate de cele echimoleculare rezultă fosforocloriditi de dialchil şi fosfiţi de dialchil:

$$2ROH \xrightarrow[-2HCl]{PCl_3} (RO)_2PCl \xrightarrow[-HCl]{PCl_3} (RO)_3P \xrightarrow[-RCl]{+HCl} (RO)_2HPO$$

Trialchilfosfiţii nu se pot izola decît legînd acidul clorhidric cu amine terţiare, ori folosind alcoxizi alcalini în loc de alcool. O reacţie importantă a trialchilfosfiţilor este transpoziţia Arbuzov, în care atomul de fosfor devine tetracoordinat şi pentavalent în fosfonatul de dialchil:

$$R'I + (RO)_3P \rightarrow R'P(O)(OR)_2 + RI$$

În această reacţie se poate înlocui R'I cu o moleculă de halogen (Cl_2, Br_2, I_2). La dialchilfosfiţi, tautomerul major este dialchilfosfonatul; de aceea reacţia acidului fosforos cu alcoolii nu duce la trialchilfosfiţi. Sarea de sodiu a dietilfosfitului este un nucleofil folosit adesea în reacţii:

$$HOP(OR)_2 \rightleftharpoons HP(O)(OR)_2 \xrightarrow[-1/2\,H_2]{Na} Na^+[OP(OR)_2]^-$$

Cu halogen, dialchilfosfiţii formează dialchil-fosfohalidaţii corespunzători.

D. E. acidului fosforic, fosfaţii de alchil ori aril. Oxiclorura de fosfor (clorura de fosforil) reacţionează cu cantităţi stoechiometrice de alcooli în prezenţă de amine terţiare:

$$ROH + POCl_3 \rightarrow RO-P(O)Cl_2 \xrightarrow{H_2O} RO-PO(OH)_2$$

$$2ROH + POCl_3 \rightarrow (RO)_2P(O)Cl \xrightarrow{H_2O} (RO)_2PO(OH)$$

$$3ROH + POCl_3 \rightarrow (RO)_3PO$$

Fosforodiclorhidratul de alchil hidrolizează în mediu alcalin la fosfatul de monoalchil, iar fosforoclorhidratul de dialchil la fosfatul de dialchil. Metode mai speciale de preparare comportă folosirea P_4O_{10} sau a acidului polifosforic (în aceste cazuri pot rezulta şi pirofosfaţi). Alchilarea fosfatului trisodic duce la fosfaţi de monoalchil, în timp ce fosfatul de triargint dă fosfaţi de trialchil:

$$(RO)_3PO \xleftarrow[RCl]{(M=Ag)} (MO)_3PO \xrightarrow[RCl]{(M=Na)} RO-PO(OM)_2$$

Se mai poate folosi pentru alchilarea acidului fosforic şi diazometanul, iar pentru fosforilarea alcoolilor se poate utiliza

fosforoclorhidratul de dibenzil ; în ultimul caz, hidrogenoliza produsului dă un fosfat de monoalchil. Fosfaţii nesimetrici de dialchil se pot obţine dintr-un fosfat de monoalchil şi un alcool în prezenţa diciclohexil-carbodiimidei. Unii fosfaţi de trialchil sînt buni plastifianţi, de exemplu tri-*orto*-cresil-fosfatul. Pentru extracţia selectivă a unor actinide, inclusiv uraniu şi plutoniu, se foloseşte fosfatul de tri-*n*-butil. O menţiune specială trebuie acordată substanţelor neurotoxice : fosfaţi sau fosfiţi ai 2-fluoroetanolului sau inhibitorii acetilcolinesterazei care sînt fosforofluoridaţi de dialchil (dialchil-fluorofosfaţi). Astfel sînt substanţele toxice de luptă cunoscute sub numele de Tabun : $EtO-P(O)(CN)NMe_2$; Sarin : *i*-Pr—P(O)FMe ; şi Soman.

Elemente ale grupei a VI-a. A. Sulfiţi de alchil. Clorura de tionil dă sulfaţi de alchil cu alcoolii şi analogii ciclici cu 1,2- sau 1,3-dioli :

$$SOCl_2 + 2EtOH \rightarrow OS(OEt)_2 + 2HCl$$

Se poate folosi şi S_2Cl_2 (ca produşi secundari se formează tioli) :

$$S_2Cl_2 + 3EtOH \rightarrow OS(OEt)_2 + EtSH + 2HCl$$

Nu se pot folosi însă sulfiţii de argint sau cei alcalini care dau cu halogenuri de alchil acizii alchilsulfonici, izomeri cu sulfiţii de alchil. Piroliza sulfiţilor este o metodă de preparare a alchenelor :

$$RCH_2-CR_2-OSO(OMe) \rightarrow RCH=CR_2 + SO_2 + MeOH$$

Sulfiţii alcoolilor inferiori se transpun la sulfonaţii izomeri sub acţiunea aminelor terţiare :

$$OS(OMe)_2 \rightarrow MeSO_2-OMe$$

Hidroliza sulfiţilor de alchil decurge uşor în medii acide sau bazice cu eliberarea alcoolului şi dioxidului de sulf.

B. Sulfaţi de alchil. În reacţia dintre alcooli şi acid sulfuric rezultă după condiţii sulfaţi acizi de alchil, sulfaţi de dialchil, alchene sau eteri. Pentru a controla reacţia se pot folosi alte materii prime, de exemplu dimetileter şi trioxid de sulf (cînd rezultă sulfat de dimetil, procedeu tehnic). Clorura de sulfuril dă cu un echivalent de alcool un clorosulfonat de alchil, care cu alt alcool poate da un dialchilsulfat mixt :

$$SO_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{ROH} RO-SO_2Cl \xrightarrow{RO'H} RO-SO_2-OR'$$

Se mai pot folosi SO_2Cl_2 şi sulfiţi de dialchil :

$$(MeO)_2SO \xrightarrow[-MeCl-SO_2]{SO_2Cl_2} MeO-SO_2Cl \xrightarrow[-MeCl-SO_2]{(MeO)_2SO} (MeO)_2SO_2$$

$$MeO-SO_2Cl \xrightarrow[+RONa]{} MeO-SO_2-OR$$

Alchilarea sulfatului de argint cu ioduri de alchil permite obţinerea sulfaţilor de dialchil cu structură mai complicată. În tehnică se foloseşte mai ales adiţia la alchene a acidului sulfuric. Sulfaţii de dialchil în prezenţă de hidroxizi sau carbonaţi alcalini sînt buni agenţi de alchilare, de aceea ei sînt adesea folosiţi pentru metilări şi etilări fiindcă au volatilităţi mult mai reduse decît ale halogenurilor respective, fiind totodată necostisitori. Sulfatul de dimetil este însă foarte toxic, spre deosebire de sulfatul de dietil. Sulfaţii de alchil sînt uleiuri greu solubile în apă, distilabile, hidrolizabile în mediu alcalin la sulfaţi acizi de alchil.

Aceştia pot fi izolaţi ca săruri, dar în mediu acid hidrolizează la alcool şi acid sulfuric ; la încălzire, sulfaţii acizi de alchil duc la alchene, iar în prezenţa alcoolilor dau eteri. O serie importantă de detergenţi şi agenţi de suprafaţă este constituită din sărurile de sodiu ale sulfaţilor acizi de alchili superiori. Alcoolii corespunzători sînt obţinuţi prin reducerea e. acizilor din grăsimi, sau prin hidrocarbonilarea alchenelor (sinteza oxo, descoperită de Roelen). Ei sînt apoi trataţi cu acid sulfuric, trioxid de sulf sau acid clorosulfonic pentru a duce la sulfaţii acizi de alchil care sînt transformaţi în detergenţi sub acţiunea alcoolilor.

Elemente ale grupei a VII-a. Hipocloriţi de alchil. Tratarea cu clor a unei soluţii de hidroxid alcalin în alcooli, ori reacţia alcoolilor cu acid hipocloros în sulfură de carbon sau tetraclorură de carbon duc la hipocloriţi de alchil :

$$HOCl + ROH \rightarrow ROCl + HCl$$

Hipocloritul de metil este gazos în condiţii normale (p.f. 12°C) ; cel de etil are p.f. 36°C ; ambii sînt nestabili, explodînd la încălzire sau iluminare. Hipocloritul de *t*-butil este însă mai stabil şi este folosit în reacţii de clorurare selectivă. La încălzire are loc descompunerea homolitică cu formare de atomi de clor şi radicali *terţ*-butoxi ; aceştia din urmă pot extrage hidrogeni din poziţii alilice ori terţiare ale reactanţilor, permiţînd clorurări mult mai selective decît cu clor elementar :

$$RCH_2-CH=CHR' + t\text{-}BuOCl \rightarrow RCHCl-CH=CHR' + t\text{-}BuOH$$

În absenţa unui substrat, descompunerea termică a hipocloritului de *t*-butil formează acetonă şi clorură de metil :

$$Me_3C-O-Cl \rightarrow Me_2CO + MeCl.$$

E. acizilor organici carboxilici cu alcooli sau fenoli. *Metode de formare.* 1. Esterificarea directă a unui acid cu un alcool sau fenol este o reacţie de echilibru:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3-CO-O-C_2H_5 + H_2O$$

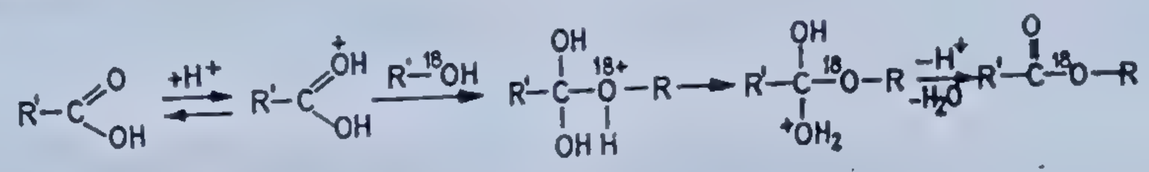
Reacţia inversă, hidroliza sau saponificarea e., nu permite obţinerea unor randamente mari la esterificare dacă nu se îndepărtează continuu apa ori e. pentru a deplasa echilibrul. În cazul preparării formiatului de etil ori metil, e. are punctul de fierbere cel mai coborît dintre toate cele patru componente ale reacţiei de echilibru, astfel că poate fi îndepărtat prin distilare. Pentru alţi acizi şi alcooli este recomandabil să se îndepărteze apa din amestecul de reacţie, prin azeotrop binar sau ternar (adăugînd benzen ori toluen). Se poate îndepărta convenabil apa în aceste cazuri folosind între refrigerentul de reflux şi balonul de distilare un dispozitiv care separă stratul inferior, bogat în apă, reintroducînd în vasul de esterificare doar stratul superior, sărac în apă. În esterificarea acizilor organici tari cum sînt acizii (poli) cloroacetici, formic, oxalic, etc., nu este nevoie de catalizator, dar în celelalte cazuri pentru a accelera stabilirea echilibrului este necesar un catalizator, de obicei acid sulfuric, acid clorhidric gazos sau acid *p*-toluensulfonic. Se pot folosi şi acizi insolubili în mediul de reacţie, cum este polistirenul sulfonat (anionit în forma RH); în acest caz, cata-

Tabelul 1

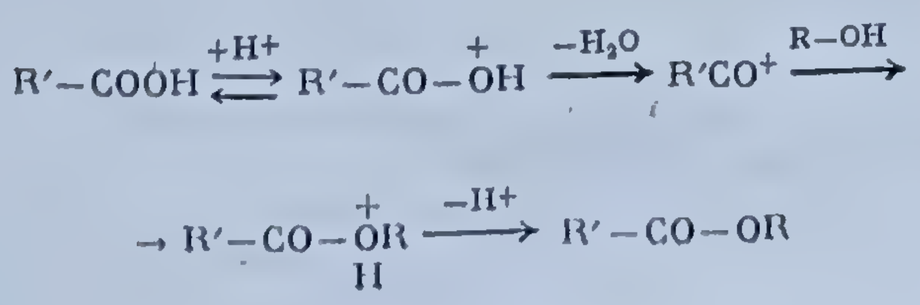
Punctele de fierbere ale unor esteri ai acizilor anorganici

Ester	p.f., °C	Pres., Torr	Ester	p.f., °C	Pres., Torr
$B(OMe)_3$	69	760	$MeONO_2$	64,6	760
$B(OEt)_3$	117	-,,-	$EtONO_2$	87	-"-
$B(On\text{-}Pr)_3$	177	-,,-	$n\text{-}PrONO_2$	110	-"-
$B(Oi\text{-}Pr)_3$	140	-,,-	$i\text{-}PrONO_2$	101	-"-
$B(On\text{-}Bu)_3$	115	15	$n\text{-}BuONO_2$	131	-"-
			$s\text{-}BuONO_2$	124	-"-
			$i\text{-}BuONO_2$	123	-"-
			$t\text{-}BuONO_2$	28	4
MeO—NO	—16	760			
EtO—NO	18	-,-			
n-PrO—NO	49	-,,-			
i-PrO—NO	42	-,,-	$HPO(OMe)_2$	171	760
n-BuO—NO	27	88	$HPO(OEt)_2$	87	20
i-BuONO	67	760	$HPO(On\text{-}Pr)_2$	92	11
s-BuONO	68	-,,-	$HPO(O\text{-}i\text{-}Pr)_2$	79	14
t-BuONO	34	250	$HPO(On\text{-}Bu)_2$	122	13
n-AmONO	104	760	$HPO(Os\text{-}Bu)_2$	111	15
i-AmONO	99	-,,-	$HPO(O\text{-}i\text{-}Bu)_2$	106	12
$OP(OMe)_3$	197	760	$P(OMe)_3$	112	760
$OP(OEt)_3$	216	-,-	$P(OEt)_3$	58	16
$OP(On\text{-}Pr)_3$	252	-,,-	$P(On\text{-}Pr)_3$	83	10
$OP(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$	84	5	$P(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$	44	1
$OP(On\text{-}Bu)_3$	289	760	$P(On\text{-}Bu)_3$	122	12
$OP(O\text{-}i\text{-}Bu)_3$	117	5,5	$P(O\text{-}i\text{-}Bu)_3$	136	10
$OS(OMe)_2$	126	760	$O_2S(OMe)_2$	189	760
MeO—SO—OEt	141	-,,-	$O_2S(OEt)_2$	208	-"-
$OS(OEt)_2$	157	-,,-	$MeO—SO_2—OEt$	101	45
$OS(On\text{-}Pr)_2$	192	-,,-	$O_2S(On\text{-}Pr)_2$	109	11
$OS(O\text{-}i\text{-}Pr)_2$	170	-,,-	$O_2S(O\text{-}i\text{-}Pr)_2$	94	7
$OS(On\text{-}Bu)_2$	91	5	$O_2S(On\text{-}Bu)_2$	110	4
$OS(O\text{-}i\text{-}Bu)_2$	212	760	$MeO—SO_2—On\text{-}Pr$	80	5

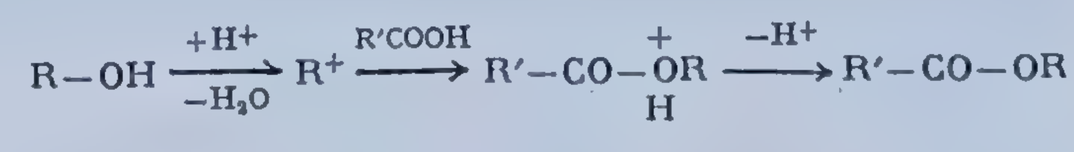
lizatorul acid nu mai impurifică produsul final, putînd fi îndepărtat prin filtrare, decantare ori centrifugare. Acidul polifosforic este un catalizator care se pretează bine la obținerea e. fenolilor. Mecanismul esterificării implică în cele mai multe cazuri o rupere a legăturii acil-oxigen din acid într-o reacție bimoleculară în cataliză acidă (simbol *A*) sau bazică (simbol *B*), de exemplu $A_{AC}2$ în nomenclatura Ingold, așa cum reiese din folosirea alcoolilor marcați izotopic cu ^{18}O, care duce la e. marcați:



De asemenea, alcoolii optic activi dau e. optic activi arătînd că nu este afectată legătura alchil-oxigen. În acid sulfuric concentrat are loc o esterificare cu mecanism unimolecular $A_{AC}1$ decurgînd prin cationi acil, tot cu rupere acid-oxigen, de exemplu în cazul acidului mesitoic sau al esterificărilor catalizate de anhidridele trifluoroacetică ori trifluorometan-sulfonică:



Un al treilea mecanism apare mai rar și anume cînd alcoolul permite obținerea unui carbocation stabil (alilic ori terțiar); în acest caz mecanismul decurge cu rupere alchil-oxigen și este unimolecular $A_{AL}1$ (în acest caz, alcoolii optic activi duc la e. racemizați):



Alte procedee de esterificare directă implică folosirea fluorurii de bor (gazoasă, ori complexul distilabil cu eterul etilic) drept catalizator. Pentru acilarea fenolilor se recomandă acidul polifosforic, ori un amestec de acid boric și sulfuric, drept catalizator. Se mai pot folosi și acizi Lewis de tipul clorurii de aluminiu sau sulfat feric. Pentru esterificarea alcoolilor terțiari și evitarea formării alchenelor se recomandă tratarea amestecului de alcool și acid cu clorură de *para*-toluensulfonil în piridină. E. metilici se pot obține din acizi cu dimetilacetalul acetonei și o cantitate mică de metanol; apa rezultată hidrolizează acetalul, eliberînd metanol.

2. Reacția alcoolilor sau fenolilor cu derivați funcționali ai acizilor carboxilici (cloruri acide, anhidride, cetene, nitrili) decurge mai ușor decît cu acizii și nu necesită îndepărtarea apei.

Tabelul 2

Punctele de fierbere ale unor esteri ai acizilor organici monocarboxilici

Ester	p.f., °C	Pres., Torr	Ester	p.f., °C	Pres., Torr
HCOOMe	32	760	EtCOOMe	80	760
HCOOEt	54	”	EtCOOEt	99	”
HCOO*n*-Pr	81	”	EtCOO*n*-Pr	122	”
HCOO*n*-Bu	107	”	EtCOO*n*-Bu	146	”
HCOO*n*-Am	130	”	EtCOO*i*-Bu	137	”
$HCOOCH_2CH=CH_2$	83	”	EtCOO*s*-Bu	137	”
			EtCOO*i*-Am	160	”
MeCOOMe	57	”	*n*-BuCOOMe	102	760
MeCOOEt	77	”	*n*-BuCOOEt	120	”
$MeCOOCH_2Cl$	130	”	*n*-BuCOO*n*-Pr	143	”
$MeCOOCHCl_2$	148	”	*n*-BuCOO*i*-Pr	128	”
MeCOO*n*-Pr	101	”	*n*-BuCOO*n*-Bu	166	”
MeCOO*i*-Pr	91	”	*n*-BuCOO*i*-Bu	157	”
MeCOO*n*-Bu	124	”	*n*-BuCOO*i*-Am	178	”
MeCOO*i*-Bu	116	”	*n*-BuCOO*n*-C_6H_{13}	205	”
MeCOO*s*-Bu	111	”	*n*-BuCOO*n*-C_8H_{17}	244	”
MeCOO*t*-Bu	96	”	*i*-BuCOOMe	93	”
MeCOO*n*-Am	148	”	*t*-BuCOOEt	110	”
MeCOO*i*-Am	140	”	*t*-BuCOO*n*-Pr	135	”
MeCOO*n*-C_6H_{13}	170	”	*t*-BuCOOMe	101	”
MeCOO*n*-C_8H_{17}	207	”	*t*-BuCOOEt	118	”
n-C_5H_{11}COOMe	127	”	*n*-C_5H_{11}COOEt	144	760
i-C_5H_{11}COOMe	117	”	*i*-C_5H_{11}COOEt	135	”
n-C_6H_{13}COOMe	150	”	*n*-C_6H_{13}COOEt	167	”
n-C_7H_{15}COOMe	172	”	C_7H_{15}COOEt	189	”
n-C_8H_{17}COOMe	194	”	C_8H_{17}COOEt	208	”
n-$C_{10}H_{21}$COOMe	224	”	$C_{10}H_{21}$COOEt	244	”
n-$C_{12}H_{25}$COOMe	141	15	$C_{13}H_{25}$COOEt	163	25
n-$C_{14}H_{29}$COOMe	156	7	$C_{14}H_{29}$COOEt	295	760
n-$C_{16}H_{31}$COOMe	184	12	$C_{16}H_{31}$COOEt	185	10
n-$C_{18}H_{35}$COOMe	215	15	$C_{18}H_{35}$COOEt	199	10

Se vor discuta în primul rînd anhidridele şi cei mai reactivi derivaţi funcţionali, clorurile acide:

$$R'COOCOR' + ROH \rightarrow R'COOR + R'COOH$$

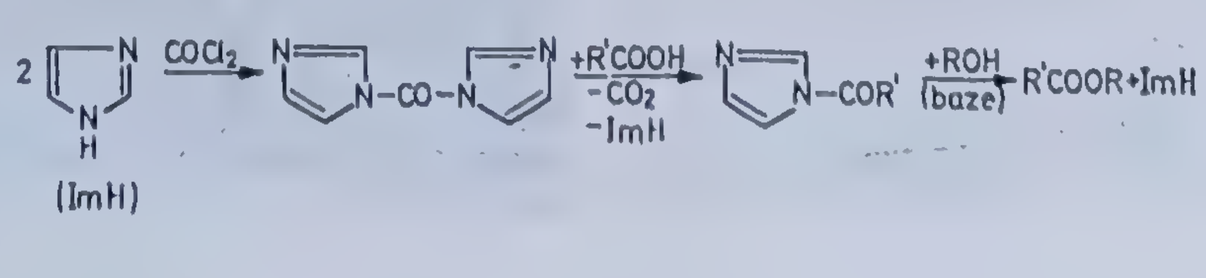
$$R'COCl + ROH \rightarrow R'COOR + HCl$$

Reacţiile sînt catalizate de acizi sau de baze dar decurg atît de rapid încît nu este necesar adaosul de catalizatori decît în cazul alcoolilor împiedicaţi steric, de exemplu cu *t*-butanol, cînd se recomandă amine terţiare sau clorură de zinc anhidră drept catalizatori. Clorurile acide dau e. cu alcoolii terţiari în soluţie eterică în prezenţa unei baze terţiare sau a magneziului metalic. Amestecul de anhidridă acetică şi acid formic duce la formiaţii alcoolilor prin intermediul anhidridei mixte acetică-formică. În mod analog, anhidrida trifluoroacetică dă cu acizi carboxilici anhidride mixte intermediare care duc la e. ai acestor acizi:

$$HCOOH + ROH \xrightarrow[-2AcOH]{Ac_2O} HCOOR$$

$$R'COOH + ROH \xrightarrow[-2F_3C-COOH]{+(F_3CCO)_2O} R'-COOR$$

Folosirea unor catalizatori organici pentru activarea grupei carboxil se bazează pe formarea intermediară a unor derivaţi funcţionali ai acizilor. Astfel sînt derivaţii heterociclici *N*-acilaţi, de exemplu *N*-acilimidazolii (imidazolul este prescurtat ca ImH):



La fel se comportă diciclohexil-carbodiimida, deşi ea este folosită mai adesea pentru formare de legături peptidice decît esterice :

$$C_6H_{11}-N=C=N-C_6H_{11} \xrightarrow{R'COOH}$$

$$\rightarrow C_6H_{11}-NH-\underset{\underset{OCOR'}{|}}{C}=N-C_6H_{11} \xrightarrow{ROH}$$

$$\rightarrow OC(NH-C_6H_{11})_2+ROCOR'$$

Se pot folosi şi *S*-derivaţi activaţi ai acizilor (reminiscenţi ai modului cum se acetilează în organismele vii grupele alcoolice prin intermediul acetil-coenzimei A); S-*t*-butil-tiolatul de taliu (I) reacţionează cu cloruri acide, iar apoi cu alcooli în prezenţa trifluoroacetatului mercuric rezultă e. cu randament cantitativ (R=cicloalchil) :

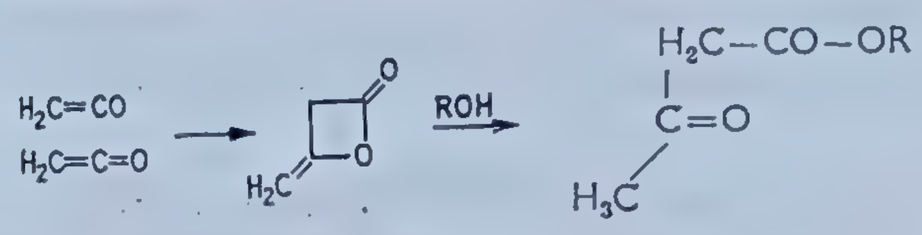
$$RCOCl \xrightarrow[Et_2O]{t\text{-Bu-STl}} R-CO-S-t\text{-NBu} \xrightarrow{t\text{-BuOH}}$$

$$\rightarrow R-CO-O-t\text{-Bu}$$

Cetenele pot fi considerate ca anhidride intramoleculare ale acizilor carboxilici; ele reacţionează rapid, la temperatura camerei, cu alcoolii, permiţînd acilări fine :

$$CH_2=CO \xrightarrow{ROH} CH_3-COOH$$

Dimerul ciclic al cetenei este o β-lactonă care dă la alcooliză e. acetilacetici :



Alcooliza nitrililor prin încălzire cu alcool în prezenţă de acid sulfuric, clorhidric sau *p*-toluensulfonic este o bună metodă de obţinere a e. (de obicei etilici) ; produsul este o sare de alcoxi-iminiu :

$$R'CN \xrightarrow{HX} R'C\equiv\overset{+}{N}-H\ X^- \xrightarrow{ROH} R'-C\begin{matrix}OR\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2^+\end{matrix}\ X^-$$

Această sare poate fi uneori izolată şi după aceea urmează hidroliza, dar apa se poate adăuga şi în timpul alcoolizei :

$$R'-C\begin{matrix}OR\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2^+\end{matrix}\ X^- \xrightarrow[-NH_4X]{+H_2O} R'-COOR$$

O altă metodă de activare a grupei carboxil este transformarea acesteia într-o oxazolină :

$$R'-COOH+HOCH_2-CMe_2-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R'-\text{(oxazolină)} \xrightarrow[(H^+)]{ROH} R'-COOR$$

Alcooliza ceten-acetalilor şi tioacetalilor este o reacţie înrudită cu precedenta, dat fiind că alcoxiiminele sînt echivalenţi sintetici cu aceşti (tio)acetali ; rezultatul este un ester β-cetonic :

$$H_2C=C(OEt)-OSiR_3 \xrightarrow[(Et_3N)]{R'COCl} R'COCH=C(OEt)OSiR_3 \xrightarrow{HCl}$$

$$\rightarrow R'CO-CH_2-COOEt$$

Homologarea e.poate avea loc cu ajutorul α-tiometilsulfoxizilor, compuşi cu metilen activ :

$$RCOOEt+NaCH(SMe)-SO-Me \xrightarrow[-EtONa]{THF}$$

$$\rightarrow RCOCH(SMe)-SO-Me \xrightarrow{NaBH_4}$$

$$\rightarrow R-CHOH-CH(SMe)-SO-Me \xrightarrow[-H_2O]{Ac_2O+Py}$$

$$\rightarrow RCH=C(SMe)-SO-Me \xrightarrow[(HCl)]{EtOH} R-CH_2-COOEt$$

3. Transesterificarea este o reacţie în care are loc schimbul între un e. şi fie un alt acid, fie un alt alcool. Dat fiind că e. sînt derivaţi funcţionali ai acizilor, reacţia este de fapt o subclasă a reacţiilor de la punctul 2. Se foloseşte de obicei cataliza acidă. Astfel, se obţin din ceruri sau lipide e. metilici prin alcooliză :

$$\begin{matrix}CH_2-OCOR\\ |\\ CH-OCOR\\ |\\ CH_2-OCOR\end{matrix} + 3\ MeOH \rightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + 3\ RCOOMe$$

În tehnică se foloseşte adesea transesterificarea atunci cînd acidul este impropriu pentru reacţie : astfel este cazul fabricării polietilen-tereftalatului, cînd nu se lucrează cu acidul tereftalic din cauza insolubilităţii acestuia, ci cu tereftalatul de dimetil. Acesta se transesterifică prin alcooliză cu etilenglicolul ducînd la compusul macromolecular şi la metanol :

$$n MeOOC-C_6H_4-COOMe + n(HO-CH_2)_2 \xrightarrow{-MeOH}$$

$$\rightarrow (CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-O)_n$$

Pentru reţinerea metanolului în alcooliza catalizată bazic (K^+Ot-Bu) se pot folosi site moleculare ; mecanismul reacţiei este $B_{AC}2$:

$$MeOOC-C_6H_4-COOMe + 2\ t\text{-BuOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow (t\text{-BuOOC})_2C_6H_4 + 2\ MeOH$$

Pentru acidoliză se poate folosi drept catalizator acid percloric, de exemplu cu acetat de *t*-butil şi aminoacizi protejaţi la grupa aminică cu o grupă X :

$$XNR-CHR-COOR + t\text{-Bu}-O-COMe \rightarrow$$

$$\rightarrow XNH-CHR-COOt\text{-Bu} + AcOH$$

4. Alchilarea acizilor carboxilici poate avea loc cu diazoderivaţii alifatici, ori cu sărurile acizilor şi agenţi de alchilare:

$$R'COOH + RCH{=}N_2 \xrightarrow{-N_2} R'CO{-}OCH_2R$$

Aceste reacţii sînt importante pentru transformarea acizilor liberi mai greu volatili în e. distilabili, sub acţiunea diazometanului fără adaos de catalizatori, prin simpla tratare cu soluţia eterică de diazometan; analiza amestecului de acizi prin cromatografie în fază de vapori utilizează adesea acest procedeu. Drept agenţi de alchilare se pot folosi halogenuri de alchil sau sulfaţi de dialchil în reacţii cu mecanism S_N2:

$$R'COOAg + RHal \rightarrow R'COOR + AgHal$$

$$2\,R'COONa + (RO)_2SO_2 \rightarrow 2\,R'COOR + Na_2SO_4$$

$$R'COO^-NHMe_3^+ + RHal \rightarrow R'COOR + NHMe_3^+Hal^-$$

Reacţiile de acest tip sînt utile pentru obţinerea e. acizilor cu împiedicare sterică. Adiţia acizilor carboxilici la alchene în cataliză acidă decurge de fapt printr-un mecanism S_N1 şi este o alchilare:

$$Me_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} Me_3C^+ \xrightarrow[-H^+]{RCOOH} R{-}COOCMe_3$$

E. acizilor cu catenă lungă, ori ai acizilor împiedicaţi steric pot fi obţinuţi prin alchilarea grupei carboxil la încălzirea sărurilor avînd un cation tetraalchilamoniu:

$$R{-}COO^-NMe_4^+ \rightarrow RCOOMe + NMe_3$$

Se mai poate folosi distilarea uscată a unui amestec de săruri de sodiu ale acidului carboxilic şi sulfat acid de alchil:

$$R'COONa + RO{-}SO_3Na \rightarrow R'COOR + Na_2SO_4$$

La fel se comportă clorosulfiţii de alchil, în special în cazul acizilor împiedicaţi steric:

$$R'COONa + RO{-}SOCl \rightarrow R'COOR + NaCl + SO_2$$

5. Enol-e. (e. vinilici) se pot obţine prin adiţia acizilor la acetilene:

$$C_2H_2 + AcOH \rightarrow H_2C{=}CHOAc$$

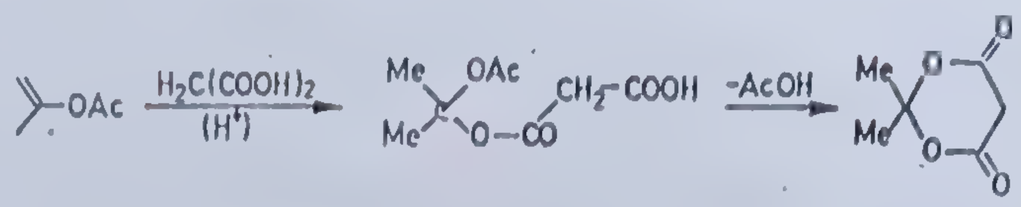
$$MeOC{\equiv}CH + RCOOH \rightarrow H_2C{=}C(OMe){-}OCOR$$

Acidoliza acetatului de vinil cu catalizator de acetat mercuric şi acid sulfuric permite obţinerea altor e. vinilici prin transesterificare:

$$RCOOH + MeCOO{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow RCOO{-}CH{=}CH_2 + AcOH$$

Acetatul de izopropenil reacţionează cu acid malonic folosind drept catalizator acidul sulfuric şi se formează un e. malonic ciclic extrem de reactiv, malonatul de izopropiliden:



E. enolici sînt utili pentru obţinerea e. acizilor şi alcoolilor puternic împiedicaţi steric (R = alchil cu $\geqslant 4$ atomi de carbon)

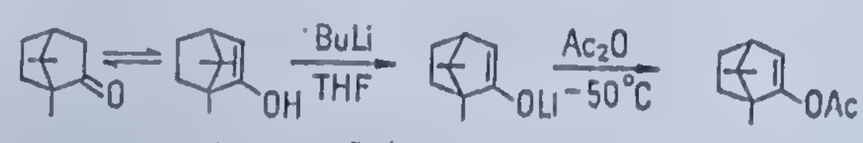
$$R_3C{-}COOH \xrightarrow[Zn]{MeC{\equiv}CH} R_3C{-}CO{-}O{-} \xrightarrow[ArSO_3H]{t\text{-}BuOH}$$

$$\rightarrow R_3C{-}CO{-}O{-}t\text{-}Bu$$

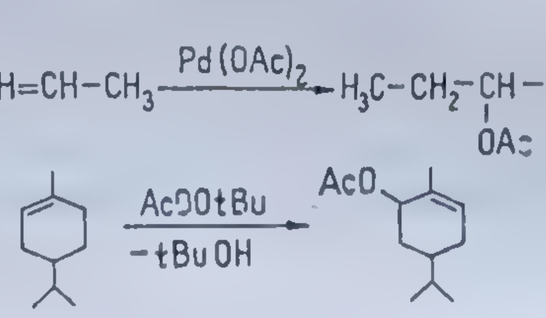
Obţinerea e. enolilor tautomeri cu aldehide sau cetone se poate realiza în control termodinamic folosind anhidrida acetică şi catalizatori acizi (acid percloric ori *p*-toluensulfonic) sau în control cinetic folosind acetat de izopropenil (transesterificare). Acetatul de sodiu poate funcţiona drept catalizator bazic pentru obţinerea enol-e. aldehidelor:

$$RCH_2CHO \rightleftharpoons RCH{=}CHOH \xrightarrow[NaOAc]{Ac_2O} RCH{=}CHOAc$$

Se poate folosi şi enolatul alcalin cu un agent de acilare:



6. Introducerea grupelor e. poate avea loc prin reacţii oxidative. Astfel este oxidarea alilică ducînd la e. în prezenţa acetatului de paladiu sau a peracetatului de *t*-butil:



În vecinătatea grupelor carbonil sau în poziţii benzilice pot avea de asemenea loc introduceri uşoare de grupe aciloxi:

$$RCH(COOEt)_2 \xrightarrow[NaH]{(PhCOO)_2} R{-}\underset{\displaystyle O{-}COPh}{\underset{|}{C}}(COOEt)_2$$

$$RCH_2CHO \xrightarrow[BF]{Pb(OAc)_4} R{-}\underset{\displaystyle OAc}{\underset{|}{CH}}{-}CHO$$

$$O_2N{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow[Ac_2O]{CrO_3} O_2N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}OAc$$

Chiar şi hidrogenii legaţi de inele aromatice pot fi substituiţi cu grupe esterice prin tratarea cu trifluoroacetat talic urmată de oxidare cu tetraacetat de plumb şi de tratare cu

trifenilfosfină; e. poate fi apoi hidrolizat la un fenol:

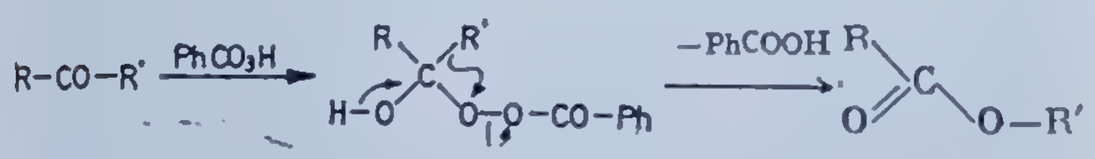
$$ArH + Tl(OCOCF_3)_3 \rightarrow ArTl(OCOCF_3)_2 \xrightarrow[2)\ Ph_3P]{1)\ Pb(OAc)_4} \cdot \rightarrow$$

$$\rightarrow ArOCOCF_3 \rightarrow ArOH$$

O altă metodă este oxidarea eterilor cu tetroxid de ruteniu sau trioxid de crom:

$$Et_2O \rightarrow CH_3CO-O-C_2H_5$$

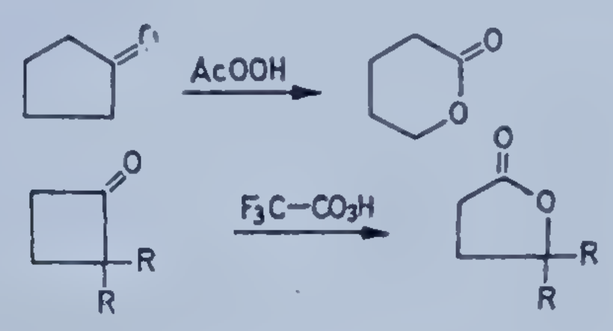
7. Transpoziții. O reacție generală este oxidarea Baeyer-Villiger a cetonelor cu peracizi, însoțită de transpoziția grupei cu aptitudine migratoare mare:



La cetone și aldehide aromatice (R=Alk, H) migrează preferențial grupa aromatică; în oxidarea aldehidelor aromatice cu apă oxigenată (oxidarea Dakin) rezultă formiați care pot fi hidrolizați la fenoli astfel că reacția globală este înlocuirea grupei aldehidice cu o grupă hidroxi:

$$ArCOR \rightarrow ArOCOR \xrightarrow{H_2O_2} ArOH + HOOC-R$$

La cetonele ciclice reacția este însoțită de lărgirea ciclului și formal implică inserția unui atom de oxigen în molecula cetonei:

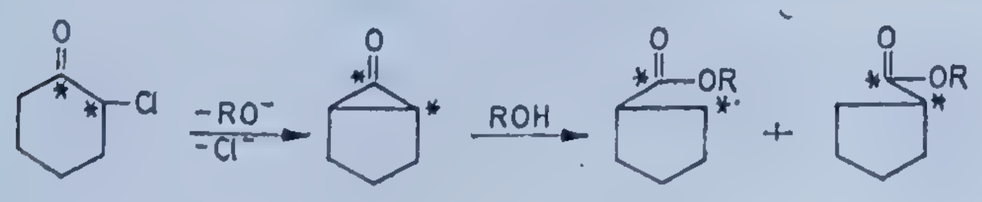


Reacția Willgerodt implică oxidarea cetonelor alchil-aromatice cu sulf la temperaturi ridicate; analog, nitratul de taliu (III) duce în metanol la e. metilici:

$$ArCOCH_2R \rightleftharpoons ArC(OH)=CHR \xrightarrow[Tl(NO_3)_3]{MeOH}$$

$$\rightarrow MeO-\underset{\underset{Ar}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CHR-Tl(ONO_2)_2 \rightarrow MeO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHR-Ar$$

Transpoziția Favorskii se produce la tratarea α-halocetonelor cu alcalii în mediu alcoolic (în mediu apos, ea dă, analog, acizi carboxilici). S-a dovedit prin marcare cu ^{14}C că intermediar se formează o ciclopropanonă:



Homologarea Arndt-Eistert și transpoziția Wolff constau în tratarea unei cloruri acide cu diazometan, cînd rezultă o diazocetonă izolabilă; descompunerea acesteia în prezența argintului fin dispersat duce la o acilcarbenă care se transpune la o cetenă. Dacă reacția are loc în mediu alcoolic, rezultă un e.:

$$R'COCl \xrightarrow[-HCl]{CH_2N_2} R'COCH=N=N \xrightarrow[-N_2]{Ag}$$

$$\rightarrow R'CO-\ddot{C}H \rightarrow O=C=CHR' \xrightarrow{ROH}$$

$$\rightarrow RO-CO-CH_2R'$$

O reacție analoagă are loc în prezența dimetilsulfoxoniumetilidei:

$$R-COCl \xrightarrow{\overset{-}{C}H_2-\overset{+}{S}OMe_2} R-CO-\underset{-}{C}H-\overset{+}{S}OMe_2 \xrightarrow[-Me_2SO]{+MeOH}$$

$$\rightarrow R-CH_2-COOMe$$

8. Reacții redox. Reacția Tișcenko aplicată aldehidelor în prezența isopropoxidului de aluminiu în mediu anhidru duce la e.:

$$2\,RCHO \rightarrow RCH_2-O-CO-R$$

În mod analog, benzaldehida anhidră formează (sub acțiunea unor cantități catalitice de alcoxid alcalin al alcoolului benzilic) benzoat de benzil:

$$ArCHO \xrightarrow{ArCH_2O^-} Ar-\underset{\underset{O-CH_2Ar}{|}}{CH}-O^- \xrightarrow[-ArCH_2O^-]{+ArCHO} Ar-\underset{\underset{O-CH_2Ar}{|}}{C}=O$$

Dehidrogenarea catalitică a metanolului peste cupru duce la formiat de metil, printr-o reacție analogă reacției Tișcenko:

$$2\,MeOH \rightarrow HCOOMe + 2\,H_2$$

9. Reacții de alcoxicarbonilare. Asemenea reacții pot avea loc în două variante: cu dioxid de carbon la centre nucleofile, sau cu carbonili metalici la centre electrofile. Alcoxicarbonilarea la carbon nucleofil implică folosirea compușilor organometalici, de exemplu a reacțiilor Grignard (cu R'=Ar sau Alk, X=OAlk sau Hal):

$$R'MgHal \xrightarrow{ROCOX} R'-CO-OR$$

Formarea e. prin reacția Friedel-Crafts a cloroformiaților se încadrează tot aici:

$$ArH + RO-CO-Cl \xrightarrow{(AlCl_3)} Ar-CO-OR + HCl$$

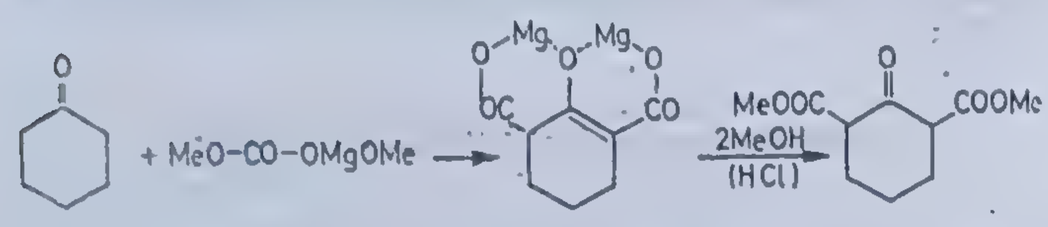
Condensările cu e. ai acidului carbonic sau oxalic la grupe metilen active duc, de asemenea, la e.:

$$PhCH_2CN + OC(OEt)_2 \xrightarrow[-EtOH]{(EtONa)} Ph-CH(CN)-COOEt$$

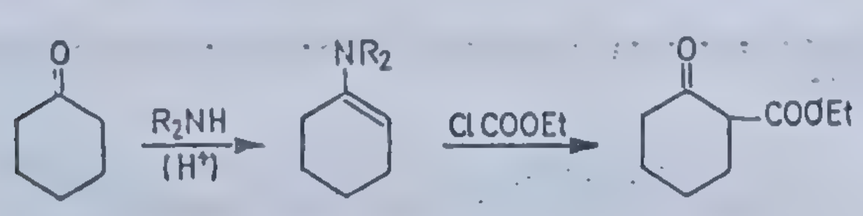
$$RCH_2-CO-CH_3 + (EtOOC)_2 \xrightarrow{-EtOH}$$

$$\rightarrow RCH_2-CO-CH_2-CO-COOEt$$

Din metoxid de magneziu și dioxid de carbon rezultă, în dimetilformamidă, carbonat de metilmagneziu care este și o bază și o sursă de CO_2; acest compus dă un complex cu cetone, care descompus cu HCl în metanol dă e.:



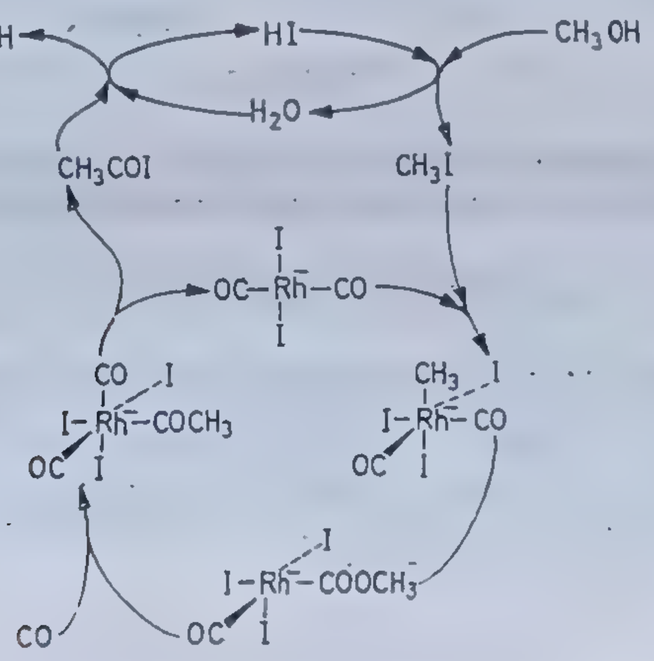
Alcoxicarbonilarea cetonelor merge mai ușor prin intermediul enaminelor:



În varianta alternativă a alcoxicarbonilării la un atom de carbon electrofil se încadrează carbonilările alcoolilor:

$$MeOH + CO \rightarrow MeCOOH \xrightarrow[H_2O]{MeOH} MeCOOMe$$

Începînd cu anul 1970 se aplică pe scară industrială pentru fabricarea acidului acetic procedeul descoperit de Paulik și Roth și aplicat de firma Monsanto, pe bază de catalizatori de rodiu, în prezența acidului iodhidric. Condițiile de reacție (180°C și 35 bar, sau 175° și 50 bar) sînt mult mai blînde decît în vechiul procedeu BASF care folosea catalizatori bazați pe cobalt și iod (230° și 600 bar). Mecanismul procedeului Monsanto este redat în schema următoare:



Dacă se lucrează în condiții anhidre, rezultă acetat de metil din metanol și oxid de carbon.

În mod analog reacționează derivații halogenați:

$$R'Hal + CO \xrightarrow[ROH]{Ni(CO)_4} R'-CO-OR$$

O metodă apță de aplicații industriale este sinteza acrilaților plecînd de la acetilenă, alcooli inferiori și monoxid de carbon:

$$HC{\equiv}CH + CO + MeOH \rightarrow H_2C{=}CH-COOMe$$

Hidrocarbonilarea alchenelor poate fi condusă astfel ca să ducă la e.:

$$RCH{=}CH_2 + CO + MeOH \xrightarrow{Pd(II)} R-CHMe-COOMe$$

Proprietățile e. acizilor organici

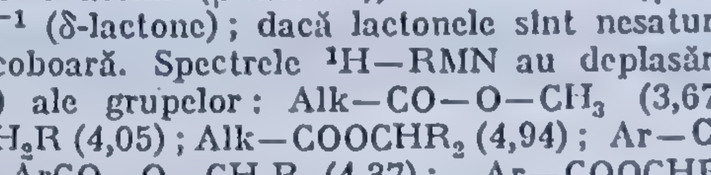
E. cu mase moleculare mici sînt lichide nepolare incolore, volatile; punctele de fierbere sînt apropiate de ale hidrocarburilor cu același număr de atomi de carbon (numărînd și atomii de oxigen din o). Punctele de fierbere pentru o serie de e. sînt prezentate în tabelele 2 și 3.

Tabelul 3

Punctele de fierbere ale esterilor unor acizi dicarboxilici

EtOOC–COOEt	185°C	*o*-$C_6H_4(COOEt)_2$	290°C
EtOOC–CH_2–COOEt	199°C	*m*-$C_6H_4(COOEt)_2$	285°C
MeOOC–$(CH_2)_2$–COOMe	196°C	*p*-$C_6H_4(COOEt)_2$	302°C

E. volatili au miros plăcut de fructe și se folosesc ca esențe alimentare: formiatul de etil (rom), butiratul de etil (ananas), butiratul de izoamil (pere), izovalerianatul de etil (mere), acetatul de benzil (iasomie). Acetații de etil și de amil servesc drept solvenți pentru lacuri și vopsele, dizolvînd bine nitratul de celuloză. Amestecul monoacetatului și diacetatului glicerinei servește de asemenea drept dizolvant în industria coloranților. Dioctilftalatul și ftalatul de dibutil servesc ca plastifianți în industria maselor plastice, ca fluid motor în pompe de difuzie și ca faze staționare în coloanele de cromatografie lichid-vapori. Tot ca plastifianți servesc și adipații sau sebacații alcoolilor superiori. Dintre proprietățile spectrale ale e. se vor menționa frecvențele caracteristice ale benzii de absorbții date de grupe carbonil în infraroșu: 1735–1750 cm^{-1} (e. acizilor saturați), 1715–1730 cm^{-1} (e. acizilor α, β-nesaturați sau aromatici) și 1770–1800 cm^{-1} (e. enolilor sau fenolilor). La e. ciclici (lactone), frecvențele de absorbție sînt mai înalte: 1820 cm^{-1} pentru cicluri de 4 atomi (β-lactone), 1770 cm^{-1} (γ-lactone) și 1740 cm^{-1} (δ-lactone); dacă lactonele sînt nesaturate, frecvențele coboară. Spectrele ^1H–RMN au deplasări chimice (δ, ppm) ale grupelor: Alk–CO–O–CH_3 (3,67); Alk–$COOCH_2R$ (4,05); Alk–$COOCHR_2$ (4,94); Ar–CO–OCH_3 (3,88); ArCO–O–CH_2R (4,37); Ar–$COOCHR_2$ (5,22); H_3C–O–COR (2,01); RCH_2–CO–OR′ (2,28); R_2CH–COOR′ (2,48). Spectrele ^{13}C–RMN au pentru atomul de carbon carbonilic următoarele deplasări chimice (ppm) la e. metilici R–$COOCH_3$ (grupa R în paranteze): 161,6 (H); 170,7 (Me); 173,3 (Et); 175,7 (*i*Pr); 178,9 (*t*-Bu); 174,4 (*n*-C_8H_{17}); 167,8 (CH_2Cl); 161,0 (CCl_3); 175,3 (*ciclo*-C_6H_{11}); 165,5 ($CH{=}CH_2$); 166,8 (Ph). E. acizilor saturați prezintă o bandă slabă de absorbție ($n \rightarrow \pi^*$) în spectrele electronice la 210 nm, dar cei conjugați precum și lactonele absorb la 200–250 nm cu intensități apreciabile. În spectrul de masă fragmentarea cea mai caracteristică a e. este de tip McLafferty cînd există o grupă γ–CH:



La e. simpli apar și fragmentări α: RCOOMe

$$R-CO-OC_2H_5 \rightarrow R-COOH^{\cdot+} + C_2H_3$$
$$R-CO-OC_2H_5 \rightarrow R-COOH_2^{+} + C_2H_3$$

Tabelul 4

Spectrele ^1H-RMN ale esterilor metilici ai unor acizi anorganici (δ, ppm)

$B(OMe)_3$	3,50	$OP(OMe)_3$	3,80
$OS(OMe)_2$	3,58	$O_2S(OMe)_2$	3,94
$Si(OMe)_4$	3,60	O_2N-OMe	4,20
$OC(OMe)_2$	3,80	OCl–OMe	4,30

Tabelul 5

Spectrele ^{1}H-RMN ale esterilor acidului *p*-toluensulfonic (TsOH), benzoților (BzOH) și acetaților respectivi (AcOH)

TsOMe	3,70	BzOMe	3,88	AcOMe	3,67
$TsOCH_2$ | CH_3	4,07 1,30	$BzOCH_2$ | CH_3	4,37 1,38	$AcOCH_2$ | CH_3	4,05 1,21
TsOCH Me_2	4,70 1,25	BzOCH Me_2	5,22 1,37	AcOCH Me_2	4,94 1,22

Tabelul 6

Spectrele ^{13}C-RMN ale unor esteri

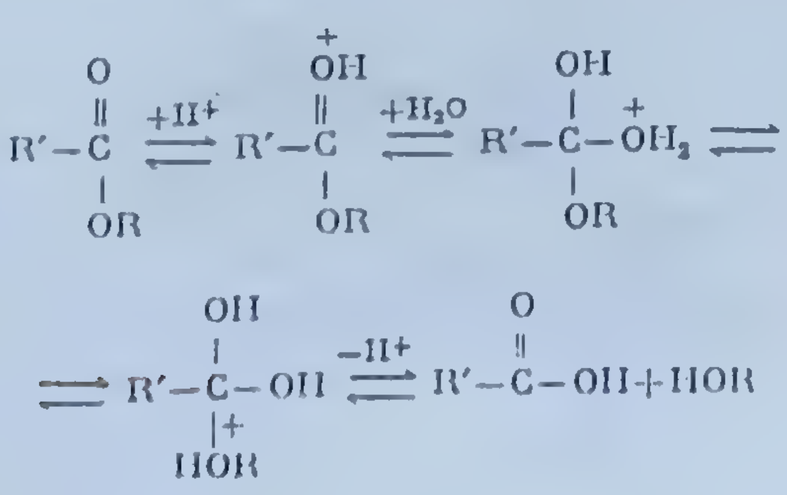
		R			Me
RCOOMe:	R=Me	19,6	—	—	51,0
RCOOMe:	R=Et	27,2	9,2	—	50,8
	n-Pr	35,8	18,6	13,6	50,0
	i-Pr	33,5	18,4	—	50,5
ROCOMe:	R=Et	60,1	14,3	—	20,3
	n-Pr	65,5	22,5	10,2	20,5
	i-Pr	65,6	20,2	—	20,0

Reacțiile e.

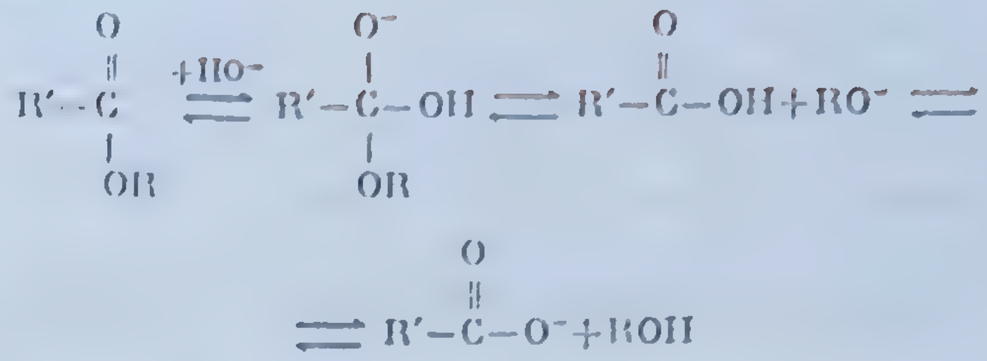
E. sînt agenți de acilare cu reactivitate mai redusă decît a halogenurilor acide sau anhidridelor. Ei pot acila apa (reacția de hidroliză a e.), alcoolii (alcooliza sau transesterificarea e.), amoniacul (amonoliza e.), aminele primare ori secundare (aminoliza e.) etc.

***Hidroliza (saponificarea)* e. este o reacție industrială importantă pentru obținerea glicerolului (glicerinei) și a săpunurilor din grăsimi vegetale (ulei de floarea soarelui, cocos, palmier, rapiță, eventual după hidrogenarea parțială a dublelor legături) sau animale (seu de bou, oale etc.). Pentru un săpun de bună calitate se cere un conținut redus de acid stearic (C_{18} saturat) și ridicat de acid lauric (C_{12} saturat) sau de acid oleic (C_{18} cu o dublă legătură); un conținut mare de acizi nesaturați duce la săpunuri moi. Saponificarea grăsimilor se face industrial în cataliză bazică la cald (de fapt, în acest caz hidroxidul alcalin este chiar un reactant), fie la presiunea normală (în care caz recuperarea glicerolului este mai costisitoare), fie în autoclavă la 4—5 atm. Fabricarea acizilor grași pentru luminări era bazată pe hidroliza grăsimilor în cataliză bazică sub acțiunea varului, iar săpunul de calciu era descompus cu acid sulfuric. În cataliză acidă sub acțiunea acidului sulfuric 3% în autoclave la 120°C se obțin soluții apoase de glicerol, iar apoi prin antrenare cu abur supraîncălzit la 230°C și la presiune redusă (30 Torr) se obțin acizi grași din care se fabrică detergenți, luminări. Mecanismul hidrolizei e. depinde de natura acidului și alcoolului. În cataliză acidă sau bazică, e. alcoolilor inferiori alifatici (metanol, etanol) hidrolizează prin rupere acil-oxigen (în notația Ingold $A_{AC}2$ pentru cataliza acidă, respectiv $B_{AC}2$ pentru cataliza bazică). În ambele cazuri reacția decurge ca o adiție (ducînd la un intermediar cu structură tetraedrică a carbonului carbonilic ce-și schimbă hibridizarea din sp^2 în sp^3) urmată de o eliminare (cu revenirea la hibridizarea sp^2).**

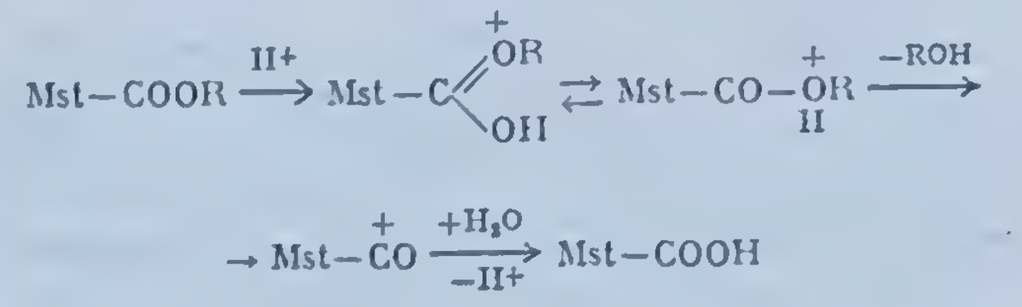
$A_{AC}2$:



$B_{AC}2$:



Pentru mecanismul $B_{AC}2$ (reacție ireversibilă) dovada a fost adusă: prin stabilirea unei cinetici bimoleculare față de cei doi reactanți (e. și hidroxid alcalin); prin stabilirea faptului că hidroliza în apă îmbogățită în $H_2{}^{18}O$ duce la un acid marcat și un alcool nemarcat (M. Polanyi, 1934; M. L. Bender, 1951); prin dovedirea că e. derivînd de la alcoolii sau acizii optic activi hidrolizează cu păstrarea configurației sterice; prin absența transpozițiilor la hidroliza e. alcoolilor alilic sau neopentilic; și prin încetinirea marcată a hidrolizei e. acizilor cu împiedicare sterică, de exemplu e. acidului pivalic $Me_3C-CO-OR$. Pentru mecanismul $A_{AC}2$(reacție reversibilă), dovezile au fost de tip cinetic, izotopic (oxigenul alcoolului se regăsește în e., nu în apă), stereochimic (retenția configurației alcoolului din e. optic activi) și structural (lipsa transpoziției restului de alcool la e. alcoolului alilic sau neopentilic). E. cu puternică împiedicare sterică, de exemplu e. acidului mesitoic (2,4,6-trimetilbenzoic) Mst-COOR, nu hidrolizează în condiții obișnuite nici cu catalizatori bazici, nici cu cei acizi; însă hidroliza reușește prin dizolvare în acid sulfuric concentrat, urmată de diluare cu apă:



În practică, hidroliza e. se efectuează în laborator folosind drept catalizatori acizi HCl sau H_2SO_4 în apă sau alcooli diluați, ori drept catalizatori bazici NaOH sau KOH tot în apă sau alcooli diluați. În sinteze organice care implică e. malonic, acetilacetic, cianoacetic etc., hidroliza urmată de decarboxilare este o etapă necesară care se efectuează de obicei fie în cataliză acidă (cu HCl, cînd decarboxilarea se produce în aceeași operație cu hidroliza), fie în cataliză bazică cu NaOH sau KOH (cînd după hidroliză amestecul se acidulează și se încălzește pentru a efectua decarboxilarea). Pentru a forța hidroliza e. cu împiedicare sterică prin mărirea nucleofilicității anionului de hidroxil, este utilă adăugarea de eteri-coroană (KOH + 18-coroană-6); în aceste condiții reușește chiar hidroliza mesitoatului de *t*-butil care are și alcoolul și acidul împiedicat steric. În asemenea cazuri se mai pot folosi baze mai tari decît hidroxizii alcalini, de exemplu *t*-butoxid de potasiu în dimetilsulfoxid. Un reactiv care scindează e., dar nu și amidele, este LiI în 2,4,6-trimetilpiridină sau în dimetilformamidă; alți nucleofili pentru e. greu hidrolizabili sînt $LiSCH_2CH_2CH_3$ (în special e. metilici ai acizilor împiedicați steric), NaCN în $(Me_2N)_3PO$, ori amidine biciclice puternic bazice (1,5-diazabiciclo[4.3.0]nonenă-5 și 1,5-diazabiciclo [5.4.0]-undecenă-5); în aceste cazuri este probabil un mecanism $B_{AL}2$. Se pot folosi și acizi Lewis drept catalizatori pentru scindarea e. cu împiedicare sterică, de exemplu BCl_3, BF_3.

***Protejarea grupei carboxi ca e. și deprotejarea.* Pentru protejarea grupei carboxil în diferite reacții chimice se folosește adesea esterificarea, de exemplu tratarea cu diazometan duce la e. metilici. Aceștia rezistă relativ bine față de acizi dar sînt hidrolizați prin fierbere cu soluții de hidroxid alcalin.**

Tabelul 5

Spectrele ^{1}H-RMN ale esterilor acidului *p*-toluensulfonic (TsOR), benzoaţilor (BzOR) şi acetaţilor respectivi (AcOR)

TsOMe	3,70	BzOMe	3,88	AcOMe	3,67
$TsOCH_2$	4,07	$BzOCH_2$	4,37	$AcOCH_2$	4,05
CH_3	1,30	CH_3	1,38	CH_3	1,21
TsOCH	4,70	BzOCH	5,22	AcOCH	4,94
Me_2	1,25	Me_2	1,37	Me_2	1,22

Tabelul 6

Spectrele ^{13}C-RMN ale unor esteri

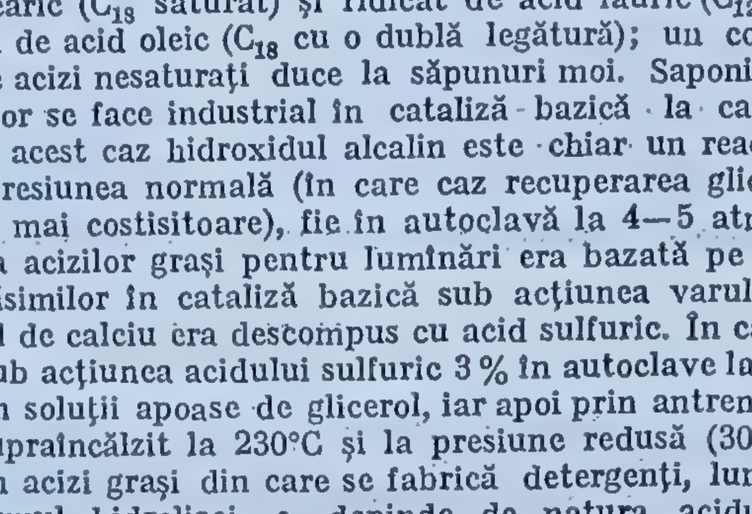
		R			Me
RCOOMe:	R=Me	19,6	—	—	51,0
RCOOMe:	R=Et	27,2	9,2	—	50,8
	n-Pr	35,8	18,6	13,6	50,0
	i-Pr	33,5	18,4	—	50,5
ROCOMe:	R=Et	60,1	14,3	—	20,3
	n-Pr	65,5	22,5	10,2	20,5
	i-Pr	65,6	20,2	—	20,0

Reacţiile e.

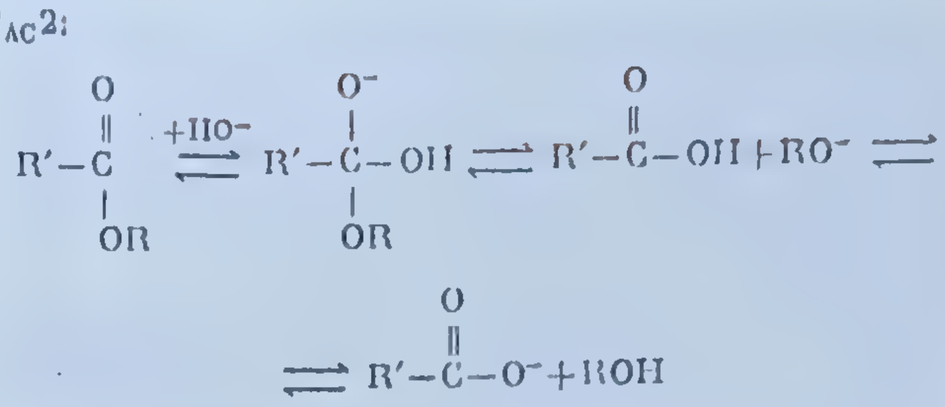
E. sînt agenţi de acilare cu reactivitate mai redusă decît a halogenurilor acide sau anhidridelor. Ei pot acila apa (reacţia de hidroliză a e.), alcoolii (alcooliza sau transesterificarea e.), amoniacul (amonoliza e.), aminele primare ori secundare (aminoliza e.) etc.

Hidroliza (saponificarea) e. este o reacţie industrială importantă pentru obţinerea glicerolului (glicerinei) şi a săpunurilor din grăsimi vegetale (ulei de floarea soarelui, cocos, palmier, rapiţă, eventual după hidrogenarea parţială a dublelor legături) sau animale (seu de bou, oaie etc.). Pentru un săpun de bună calitate se cere un conţinut redus de acid stearic (C_{18} saturat) şi ridicat de acid lauric (C_{12} saturat) sau de acid oleic (C_{18} cu o dublă legătură); un conţinut mare de acizi nesaturaţi duce la săpunuri moi. Saponificarea grăsimilor se face industrial în cataliză bazică la cald (de fapt, în acest caz hidroxidul alcalin este chiar un reactant), fie la presiunea normală (în care caz recuperarea glicerolului este mai costisitoare), fie în autoclavă la 4—5 atm. Fabricarea acizilor graşi pentru lumînări era bazată pe hidroliza grăsimilor în cataliză bazică sub acţiunea varului, iar săpunul de calciu era descompus cu acid sulfuric. În cataliză acidă sub acţiunea acidului sulfuric 3% în autoclave la 120°C se obţin soluţii apoase de glicerol, iar apoi prin antrenare cu abur supraîncălzit la 230°C şi la presiune redusă (30 Torr) se obţin acizi graşi din care se fabrică detergenţi, lumînări. Mecanismul hidrolizei e. depinde de natura acidului şi alcoolului. În cataliză acidă sau bazică, e. alcoolilor inferiori alifatici (metanol, etanol) hidrolizează prin rupere acil-oxigen (în notaţia Ingold $A_{AC}2$ pentru cataliza acidă, respectiv $B_{AC}2$ pentru cataliza bazică). În ambele cazuri reacţia decurge ca o adiţie (ducînd la un intermediar cu structură tetraedrică a carbonului carbonilic ce-şi schimbă hibridizarea din sp^2 în sp^3) urmată de o eliminare (cu revenirea la hibridizarea sp^2).

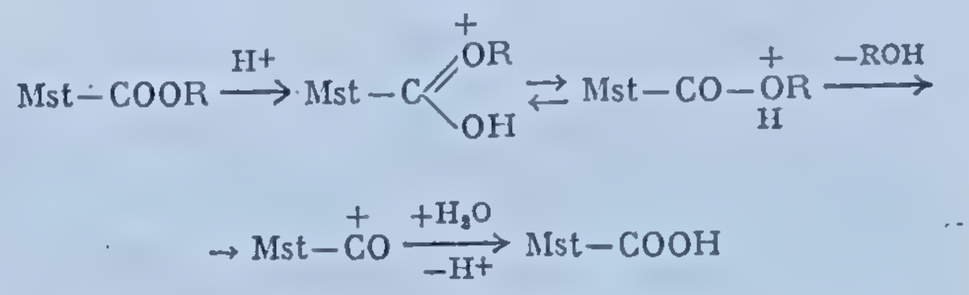
$A_{AC}2$:



$B_{AC}2$:



Pentru mecanismul $B_{AC}2$ (reacţie ireversibilă) dovada a fost adusă: prin stabilirea unei cinetici bimoleculare faţă de cei doi reactanţi (e. şi hidroxid alcalin); prin stabilirea faptului că hidroliza în apă îmbogăţită în $H_2{}^{18}O$ duce la un acid marcat şi un alcool nemarcat (M. Polanyi, 1934; M. L. Bender, 1951); prin dovedirea că e. derivînd de la alcoolii sau acizii optic activi hidrolizează cu păstrarea configuraţiei sterice; prin absenţa transpoziţiilor la hidroliza e. alcoolilor alilic sau neopentilic; şi prin încetinirea marcată a hidrolizei e. acizilor cu împiedicare sterică, de exemplu e. acidului pivalic $Me_3C-CO-OR$. Pentru mecanismul $A_{AC}2$(reacţie reversibilă), dovezile au fost de tip cinetic, izotopic (oxigenul alcoolului se regăseşte în e., nu în apă), stereochimic (retenţia configuraţiei alcoolului din e. optic activi) şi structural (lipsa transpoziţiei restului de alcool la e. alcoolului alilic sau neopentilic). E. cu puternică împiedicare sterică, de exemplu e. acidului mesitoic (2,4,6-trimetilbenzoic) Mst-COOR, nu hidrolizează în condiţii obişnuite nici cu catalizatori bazici, nici cu cei acizi; însă hidroliza reuşeşte prin dizolvare în acid sulfuric concentrat, urmată de diluare cu apă:



În practică, hidroliza e. se efectuează în laborator folosind drept catalizatori acizi HCl sau H_2SO_4 în apă sau alcooli diluaţi, ori drept catalizatori bazici NaOH sau KOH tot în apă sau alcooli diluaţi. În sinteze organice care implică e. malonic, acetilacetic, cianoacetic etc., hidroliza urmată de decarboxilare este o etapă necesară care se efectuează de obicei fie în cataliză acidă (cu HCl, cînd decarboxilarea se produce în aceeaşi operaţie cu hidroliza), fie în cataliză bazică cu NaOH sau KOH (cînd după hidroliză amestecul se acidulează şi se încălzeşte pentru a efectua decarboxilarea). Pentru a forţa hidroliza e. cu împiedicare sterică prin mărirea nucleofilicităţii anionului de hidroxil, este utilă adăugarea de eteri-coroană (KOH + 18-coroană-6); în aceste condiţii reuşeşte chiar hidroliza mesitoatului de *t*-butil care are şi alcoolul şi acidul împiedicat steric. În asemenea cazuri se mai pot folosi baze mai tari decît hidroxizii alcalini, de exemplu *t*-butoxid de potasiu în dimetilsulfoxid. Un reactiv care scindează e., dar nu şi amidele, este LiI în 2,4,6-trimetilpiridină sau în dimetilformamidă; alţi nucleofili pentru e. greu hidrolizabili sînt $LiSCH_2CH_2CH_3$ (în special e. metilici ai acizilor împiedicaţi steric), NaCN în $(Me_2N)_3PO$, ori amidine bicielice puternic bazice (1,5-diazabiciclo[4.3.0]nonenă-5 şi 1,5-diazabiciclo [5.4.0]-undecenă-5); în aceste cazuri este probabil un mecanism $B_{AL}2$. Se pot folosi şi acizi Lewis drept catalizatori pentru scindarea e. cu împiedicare sterică, de exemplu BCl_3, BF_3.

Protejarea grupei carboxil ca e. şi deprotejarea. Pentru protejarea grupei carboxil în diferite reacţii chimice se foloseşte adesea esterificarea, de exemplu tratarea cu diazometan duce la e. metilici. Aceştia rezistă relativ bine faţă de acizi dar sînt hidrolizaţi prin fierbere cu soluţii de hidroxid alcalin.

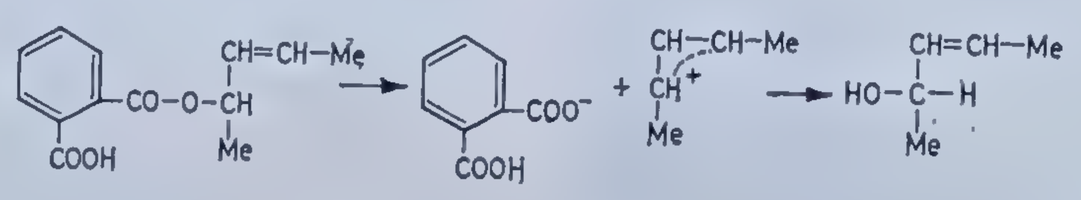
O grupă protectoare mai stabilă faţă de acizi este grupa 9-antrilmetil, care este însă scindată rapid în prezenţa metantiolaţilor alcalini. În acest caz, mecanismul implică o rupere acil-oxigen cu ionizare ($A_{AC}1$), cum se dovedeşte prin crioscopie în H_2SO_4 conc. şi măsurarea factorului *i* al lui van't Hoff. În alte cazuri, hidroliza implică mecanism prin rupere alchil-oxigen. Pentru stabilizarea cationului acil rezultat din această rupere monomoleculară (mecanism $A_{AL}1$), restul alcoolului trebuie să fie terţiar ca în e. *t*-butanolului (acetat, benzoat); oxigenul apei se regăseşte în *t*-butanol:

$$AcO-CMe_3 + H_2{}^{18}O \xrightarrow{(H^+)} AcOH + H^{18}O-CMe_3$$

În cataliză bazică se constată că acetatul trifenilmetanolului solvolizează în metanol cu o viteză de reacţie independentă de concentraţia metoxidului de sodiu (mecanism $B_{AL}1$):

$$AcO-CPh_3 \xrightarrow[-AcO^-]{\text{lent}} Ph_3C^+ \xrightarrow[\text{rapid}]{+MeOH\ -H^+} Ph_3C-OMe$$

Prin cercetarea stereochimiei hidrolizei ftalatului 2-penten-3-olului optic activ rezultă de asemenea informaţii asupra mecanismului reacţiei: în soluţii concentrate de NaOH cinetica este bimoleculară (mecanism $B_{AC}2$) şi rezultă alcool optic activ cu retenţia configuraţiei, însă la concentraţii mici de NaOH cinetica devine unimoleculară (mecanism $B_{AL}1$) şi rezultă alcool racemizat prin ionizarea lentă spontană, care duce la un cation alilic ce-şi pierde configuraţia:



Reacţia este însoţită şi de o transpoziţie alilică degenerată. Un factor favorizant pentru mecanismele $A_{AL}1$ şi $B_{AL}1$ este şi stabilizarea anionului $R'COO^-$ rezultat prin disociere; esterii acizilor tari, de ex. unii esteri anorganici (fosfatul de trimetil în $H_2{}^{18}O$ neutră sau acidă; arilsulfonaţii alcoolilor alilici, benzilici, ori terţiari) dau rupere alchil-oxigen în cinetica unimoleculară. Însă fosfatul de trimetil în soluţie alcalină, ori *p*-toluensulfonatul de fenil cu $H_2{}^{18}O$ prezintă rupere acil-oxigen (mecanism $A_{AC}2$ ori $B_{AC}2$). E. cu grupe trimetilsilil se obţin uşor prin tratarea acizilor cu clorotrimetilsilan şi trietilamină; ei rezistă faţă de amine ori oxidanţi, dar sînt scindaţi uşor cu metanol, etanol, ori fluoruri alcaline:

$$RCOOH + ClSiMe_3 \xrightarrow{-HCl} R-COOSiMe_3 \xrightarrow{MeOH} \rightarrow RCOOH + HO-SiMe_3$$

Pentru protejarea grupei carboxil sub formă de e. *t*-butilici, acidul se tratează în mediu de acid mineral cu izobutenă, ori cu acetat de *t*-butil şi site moleculare, sau clorura acidă se tratează cu *t*-butoxid de litiu; asemenea esteri rezistă faţă de alcalii dar acizii îi descompun uşor în acid organic şi izobutenă. O descompunere similară suferă e. *t*-butoxicarboxilici folosiţi pentru protejarea aminoacizilor în sintezele de polipeptide, inclusiv sintezele pe suport solid:

$$t\text{-BuOH} \xrightarrow{COCl_2} t\text{-BuOCOCl} \rightarrow$$

$$\rightarrow t\text{-Bu}-O-CO(NH-CHR-CO)_n-OH \xrightarrow[-CO_2]{(H^+)} \rightarrow Me_2C=CH_2 + \text{polipeptidă}$$

E. fenolului rezistă la acizi şi baze slabe dar sînt scindaţi uşor fără racemizări de apa oxigenată la *p*H 10,5. În sinteza polipeptidelor se pot folosi e. *p*-nitrofenolului în care restul aril atrăgător de electroni facilitează formarea legăturilor peptidice prin atac nucleofil al grupelor aminice. Esterificarea *p*-nitrofenolului se face sub acţiunea diciclohexilcarbodiimidei. Cînd se doreşte evitarea folosirii soluţiilor apoase la deprotejare, se realizează protecţia grupei carboxil sub forma e. cu alcool 2-tosiletilic $RCO-OCH_2CH_2-Ts$; baza tare biciclică 1,5-diazabiciclo[4.3.0]nonena-5 cauzează scindarea cu formarea unei vinilsulfone:

$$RCO-O-CH_2-CH_2-SO_2Ar \xrightarrow{-H^+} R-COO^- + H_2C = CH-SO_2Ar$$

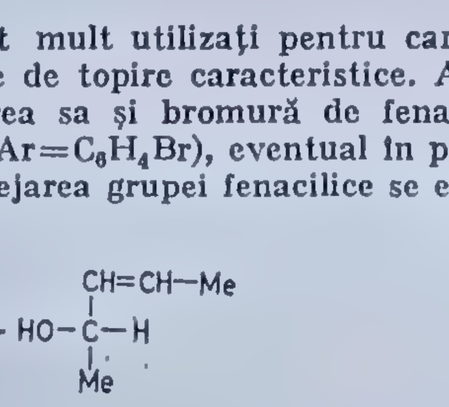
E. metiltiometilici rezistă faţă de baze dar sînt scindaţi în mediu acid (cu CF_3COOH) sau sînt transesterificaţi (cu MeI în acetonă apoasă ori în alcooli):

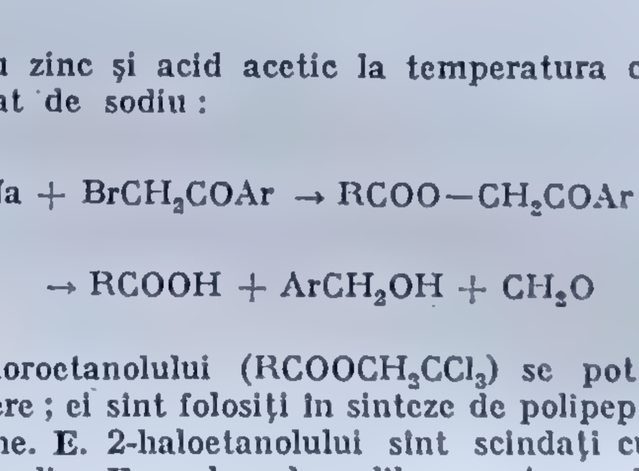
$$R-COOH + ClCH_2-SMe \rightarrow RCOO-CH_2SMe \xrightarrow{(H^+)} \rightarrow RCOOH + CH_2O + MeSH$$

E. fenacilici sînt mult utilizaţi pentru caracterizarea acizilor prin punctele de topire caracteristice. Aceşti e. se obţin din acid ori clorura sa şi bromură de fenacil (Ar=Ph) sau *p*-bromofenacil ($Ar=C_6H_4Br$), eventual în prezenţă de anioni fluorură. Deprotejarea grupei fenacilice se efectuează fie prin reducere cu zinc şi acid acetic la temperatura camerei, fie cu tiofenolat de sodiu:

$$RCOONa + BrCH_2COAr \rightarrow RCOO-CH_2COAr \xrightarrow{[H]} \rightarrow RCOOH + ArCH_2OH + CH_2O$$

Şi e. tricloroetanolului ($RCOOCH_2CCl_3$) se pot deproteja prin reducere; ei sînt folosiţi în sinteze de polipeptide sau de cefalosporine. E. 2-haloetanolului sînt scindaţi cu tritiocarbonat de sodiu. E. *n*-cloroalcanolilor cu 4 sau 5 atomi de carbon sînt scindaţi cu sulfură de sodiu. În fine, o serie de e. aromatici substituiţi rezistenţi faţă de acizi sînt fotolabili astfel că scindarea lor are loc sub iradiere cu lumină ultravioletă (310–350 nm):





Amonoliza și aminoliza e. Reacția e. cu amoniac sau amine primare și secundare duce la amide, ori respectiv amide *N*-substituite :

$$R'-COOR + NH_3 \rightarrow R'-CONH_2 + HOR$$

$$R'-COOR + R''NH_2 \rightarrow R'-CONHR'' + HOR$$

$$R'-COOR + R_2''NH \rightarrow R'-CONR_2'' + HOR$$

Mecanismul reacției implică o substituție de tip S_N2 a amoniacului ori aminei asupra e. printr-un intermediar tetraedric, ca la hidrolize :

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR + R_2''NH \rightarrow R'-\overset{\overset{OR}{|}}{\underset{\underset{NR_2''H}{|}}{C}}-O^- \rightarrow$$

$$\rightarrow R'-\overset{\overset{\overset{+}{H}OR}{|}}{\underset{\underset{NR_2''}{|}}{C}}-O^- \rightarrow R'-\underset{\underset{NR_2''}{|}}{C}=O + ROH$$

În practică, amoniacul și aminele mai nucleofile reacționează bine (uneori cu mici cantități de metoxid de sodiu drept catalizator). E. nereactivi cer cantități echimoleculare de NaOMe, $LiAlH_4$ ori Na pentru a forma cu amoniac anionul amidură $R_2''N^-$. Se poate folosi și un acid Lewis, BBr_3. Activarea grupelor carbalcoxi pentru aminoliză este larg folosită în formarea legăturilor peptidice (sinteza polipeptidelor și proteinelor). Astfel, în locul grupei fugace RO^- se poate introduce o grupă nesaturată pentru delocalizarea și stabilizarea sarcinii negative ; astfel sînt produșii de adiție ai acizilor la carbodiimide sau e. vinilici :

$$R'CO-O-C\begin{matrix}\diagup NR \\ \diagdown NHR\end{matrix} \quad \text{sau} \quad R'-CO-O-CH=CH_2$$

Activarea cu diciclohexilcarbodiimidă este cel mai des folosită în sinteza pe suport solid (polimerul P) a polipeptidelor (Merrifield) :

$$C_6H_{11}N=C=NC_6H_{11} + HOOC-CHR-NHCOOCMe_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_{11}-NH-\underset{\underset{O-CO-CHR-NH-COOCMe_3}{|}}{C}=N-C_6H_{11} +$$

$$+ P-CH_2-O-\underset{\underset{CO-CHR'-NH_2}{|}}{}$$

$$P-CH_2-O-\underset{\underset{CO-CHR'-NH-COCHR\cdots NH-COOCMe_3}{|}}{} +$$

$$+ (C_6H_{11}NH)_2C=O$$

Transesterificări : Alcooliza și acidoliza e. Aceste reacții care pleacă de la un e. și duc la altul sînt definite precum urmează :

$$R'-COOR + R''OH \rightarrow R'-COOR'' + ROH \text{ (alcooliză)}$$

$$R'-COOR + R''COOH \rightarrow R''-COOR + R'-COOH \text{ (acidoliză)}$$

Reacțiile pot decurge fie în cataliză acidă, fie în cataliză bazică și pot implica rupere acil-oxigen sau alchil-oxigen. În timp ce la hidroliză produșii celor două moduri de rupere erau identici, la alcooliză ei sînt diferiți ; în ecuația de mai sus sînt redați produșii de rupere acil-oxigen așa cum are loc reacția e. celor mai comuni. În ruperea alchil-oxigen arătată mai jos, produșii sînt eter și acid carboxilic :

$$R'-COOR + R''OH \rightarrow R'-COOH + ROR''$$

De aceea în alcooliză, spre deosebire de hidroliză, mecanismul nu se stabilește prin metode izotopice sau indirecte ci direct prin analiza structurii produșilor de reacție. Reacțiile de transesterificare sînt aplicate în practică în chimia grăsimilor și a polimerilor macromoleculari (fabricarea fibrelor poliesterice de tipul polialchilentereftalatului, fabricarea policarbonaților). Alcoolizele decurgînd în cataliză bazică prin mecanismul $B_{AC}2$ implică formarea unui intermediar tetraedric :

$$R'-COOR + R''O^- \rightleftharpoons R'-\underset{\underset{OR''}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{C}}-OR \rightleftharpoons R'-\underset{\underset{OR''}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + RO^-$$

La e. metilici ai acizilor benzoici substituiți în *para*, s-a stabilit că etanoliza are acest mecanism ; substituenții atrăgători măresc viteza de reacție iar cei donori o reduc după ecuația Hammett :

$$\log (k/k_0) = 2{,}53\ \sigma \text{ (la 25°C în acetonă apoasă).}$$

Efectele sterice au o influență pronunțată, împiedicînd formarea intermediarului ; deși benzoatul de *t*-butil reacționează ușor cu $CH_3OH + NaOCH_3$, 2,4,6-trimetilbenzoatul (mesitoatul) de *t*-butil nu dă metanoliză în aceleași condiții. Pe de altă parte, mesitoatul de etil reacționează, dar prin mecanism $B_{AL}2$. Cînd grupa acil este puternic atrăgătoare de electroni se poate observa cataliza generală prin bază a alcoolizei ; astfel, trifluoroacetatul de etil dă etanoliză în prezența piridinelor. Și la e. fenolilor cu grupe atrăgătoare de electroni piridinele și alchilpiridinele catalizează alcooliza prin mecanism $B_{AC}2$; metanoliza acetatului de 2,4-dinitrofenil ascultă de legea lui Brönsted de tip $\log(k/k_0) = pK_a^{0,92}$. Mecanismul $B_{AL}2$ prin rupere alchil-oxigen este mult mai lent decît al alcoolizei $B_{AC}2$ și se poate observa numai cînd acesta din urmă este suprimat prin împiedicare sterică sau prin degenerare (cînd este un singur alcool în reactant și în e.) :

$$R'-COOH + R_2O \xleftarrow{B_{AL}2} R'-COOR + ROH \xrightarrow{B_{AC}2}$$

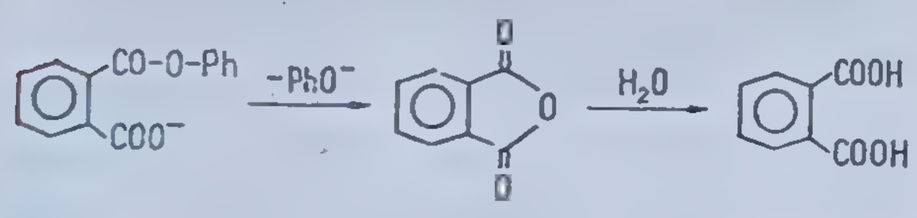
$$\rightarrow R'-COOR + ROH$$

Efectul de accelerare al substituenților atrăgători din grupa acil este mai pronunțat în mecanismul $B_{AL}2$ decît în mecanismul $B_{AC}2$. Efectul steric al grupelor apropiate de grupa carbonil, care în mecanismul $B_{AC}2$ întîrzia mult reacția, este

mult mai slab în mecanismul $B_{AL}2$ din cauza distanței mai mari la centrul de reacție. Benzoatul de picril dă metanoliză chiar în absența catalizatorilor printr-un mecanism combinat atît cu fisiune acil-oxigen cît și cu fisiune alchil-oxigen; mecanismul ultimei scindări este $B_{AL}1$, fiindcă un mecanism $B_{AL}2$ este împiedicat steric de grupele nitro din pozițiile *orto*. Alcooliza necatalizată a acetatului și benzoatului de trifenil-metil decurge tot prin mecanism $B_{AL}1$ și implică formarea carbocationului trifenilmetil ca etapă determinantă de viteză. Mecanismele alcoolizei prin cataliză acidă la e. ai alcoolilor primari ori secundari și ai fenolilor decurg de obicei prin fisiune acil-oxigen ($A_{AC}2$). În alcooliza benzoatului de trifenilmetil urmele de acid măresc foarte mult viteza de reacție prin mecanism $A_{AL}1$. Dat fiind că e. alcoolilor terțiari sînt mai greu de preparat, se poate utiliza în acest caz alcooliza catalizată de alcoxizi de aluminiu, iar e. mai volatil se îndepărtează prin distilare continuă; astfel se obține formiat de *t*-butil din formiat de *n*-butil și *t*-butoxid de aluminiu; la fel se pot obține e. alcoolului izopropilic. Acidolizele în acid acetic sau acid formic pot decurge fie cu rupere acil-oxigen, fie cu rupere alchil-oxigen. Cu apă îmbogățită în $H_2{}^{18}O$ s-a arătat că acidoliza catalizată bazic la e. ai alcoolilor primari decurge prin mecanism $B_{AC}2$ și prin intermediul unei anhidride:

$$R'-CO-OR + R''-CO-O^- \rightarrow R'-CO-O-COR''+ROH$$

Anhidrida dă, prin hidroliză cu $H_2{}^{18}O$, ambii acizi marcați cu ^{18}O (spre deosebire de hidroliza catalizată bazic în care doar acidul esterului devine marcat). Sînt interesante asistențele intramoleculare ale unei grupe carboxil (cataliza intramoleculară) în reacțiile de hidroliză. Astfel, ftalații de alchil și hidrogen avînd o grupă fugace activă cum este a alcoolului trifluoroetilic sau a fenolului arată cataliză prin grupa COO^-, în timp ce cei derivați de la alcooli simpli (metanol, cloroetanol) sînt catalizate prin grupa COOH neionizată. Intermediar se formează anhidridă ftalică în primul caz iar viteza de reacție este mult mai mare decît a produsului analog cu substituție *para* în loc de *orto*:



Și monoesterii fenilici ai acidului succinic arată aceeași cataliză intramoleculară concertată datorată formării anhidridei, cum se dovedește prin cinetică și corelări de tip Hammett. În practică, acidolizele au valoare preparativă pentru a prepara monoesteri ai acizilor dicarboxilici din acid și diester folosind drept catalizatori H_2SO_4 sau cationiți în forma acidă; prepararea e. vinilici prin transesterificare trebuie să apeleze la acidoliză fiindcă alcoolul vinilic se tautomerizează (drept catalizatori se folosesc fie $HgSO_4$ + + H_2SO_4, fie baze). În acidolizele pentru obținerea acizilor din e. este de preferat acidul formic în loc de acid acetic, din cauza vitezei de reacție mult mai mari. În reacțiile catalizate enzimatic s-a dovedit că hidroliza legăturilor peptidice catalizată de serin-proteaze (tripsină, chimotripsină, elastază prezente în secreția pancreasului și în sucul gastric) are loc printr-un mecanism concertat în care în funcție de specificitatea fiecărei enzime, se formează intermediar un e. al grupei OH din serina prezentă ca aminoacidul 195 în enzimă și din restul carboxil specific enzimei; acest e. este apoi atacat nucleofil de o moleculă de apă care intră în locul grupei aminice din restul peptidic scindat. În aceste reacții, nucleofilicitatea hidroxilului serinei este mult mărită prin releul asigurat de un rest imidazolic al histidinei interpus între o grupă carboxilat a acidului aspartic și hidroxilul serinei.

Scindarea e. *sub acțiunea hidracizilor.* Se obțin din e. și acid iodhidric acizi carboxilici și ioduri de alchil:

$$CH_3COOEt + HI \rightarrow CH_3COOH + EtI$$

Pentaclorura de fosfor reacționează analog, dar rezultă cloruri acide în locul acizilor:

$$CH_3COOEt + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + EtCl + POCl_3$$

Reacțiile anionilor enolat proveniți din e. *sau reacțiile grupelor metil(en) activate.* Deprotonarea grupelor CH_3, CH_2 sau CH adiacente unei grupe carbalcoxi duce la un anion enolat stabilizat prin rezonanță. El poate da condensări de tip Claisen intramoleculare, sau condensări Dieckmann intramoleculare dacă este vorba de un e. dicarboxilic. E. nereactivi în asemenea reacții pot fi alchilați:

$$Me_2CH-COOEt \xrightarrow[(Et_2O)]{Ph_3CNa} Me_2\bar{C}-COOEt\ Na^+ \xrightarrow[-NaI]{EtI}$$

$$\rightarrow Me_2CEt-COOEt$$

$$PhCH_2COO\textit{t}\text{-}Bu \xrightarrow[(MeOCH_2)_2]{NaH} Ph\bar{C}H-COO\textit{t}\text{-}Bu\ Na^+ \xrightarrow[-NaBr]{BuBr}$$

$$\rightarrow PhCHBu-COO\textit{t}\text{-}Bu$$

$$Me_2CH-COO\textit{t}\text{-}Bu \xrightarrow[(NH_3)]{NaNH_2} Me_2\bar{C}-COO\textit{t}\text{-}Bu \xrightarrow{RBr}$$

$$\rightarrow RCMe_2-COO\textit{t}\text{-}Bu$$

În cazurile de mai sus, e. *t*-butilici sau prezența unui hidrogen metinic la restul izobutiril împiedică autocondensările de tip Claisen. Cînd carbanionii sînt deosebit de stabili, ca în cazul e. malonic sau cianoacetic, de asemenea nu există tendința de autocondensare. De aceea asemenea e. sînt larg utilizați în sinteze organice ca sintoni ce introduc doi atomi de carbon în moleculă; astfel sînt mono- și dialchilările:

$$(EtOOC)_2CH_2 \xrightarrow[-EtOH]{NaOEt} (EtOOC)_2CH^-Na^+ \xrightarrow[-NaHal]{RHal}$$

$$\rightarrow (EtOOC)_2CHR \xrightarrow[-EtHO]{NaOEt} (EtOOC)_2CR^-Na^+ \xrightarrow[-NaHal]{R'Hal}$$

$$\rightarrow (EtOOC)_2CRR' \xrightarrow[-CO_2]{+H_2O} HOOC-CHRR'$$

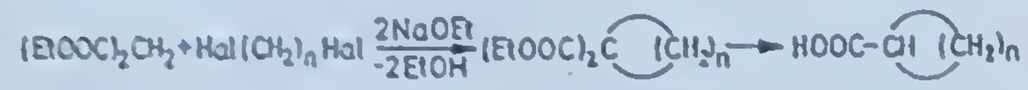
Hidroliza și decarboxilarea duc la acizi carboxilici cu catenă liniară sau ramificată. În reacția cu compuși dihalogenați se pot obține acizi dicarboxilici cu catenă liniară; astfel e. malonic sodat dă cu 1,2-dibromoetan după hidroliză și decarboxilare acid adipic, cu 1,3-dibromopropan, acid pimelic, iar cu formaldehidă sau dihalometani, acid glutaric:

$$2(EtOOC)_2CHNa + Hal\,(CH_2)_nHal \xrightarrow{-2NaHal}$$

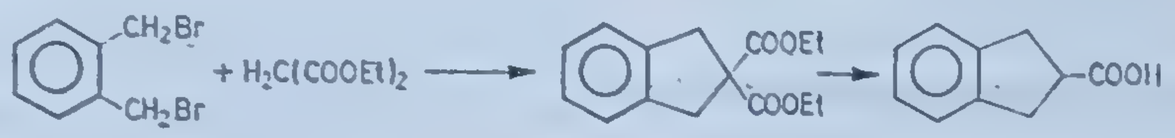
$$\rightarrow (EtOOC)_2CH-(CH_2)_n-CH(COOEt)_2 \xrightarrow[-2EtOH-2CO_2]{+2H_2O}$$

$$\rightarrow HOOC-(CH_2)_n-COOH$$

Cînd aceeaşi reacţie se face cu proporţii echimoleculare de reactanţi dar cu doi moli de etoxid de sodiu, se obţin acizii cicloalcanilor (sinteza W. Perkin Jr.) :



Analog se obţin acizii benzocicloalcanilor :



În loc de derivaţi dihalogenaţi se pot folosi e. acizilor halogenaţi cînd rezultă tot acizi dicarboxilici ; astfel, acidul succinic se formează din e. malonic sodat şi cloroacetat de etil :

$$(EtCOOC)_2CHNa + ClCH_2COOEt \rightarrow$$

$$\rightarrow (EtOOC)_2CH-CH_2COOEt \rightarrow (HOOC-CH_2-)_2$$

Tot acid succinic rezultă şi din e. malonic sodat şi iod elementar :

$$(EtOOC)_2CHNa \xrightarrow[-2\ NaI]{+I_2} (EtOOC)_2CH-CH(COOEt)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (HOOC-CH_2)_2$$

Analog, reacţia e. alcantetracarboxilici disodaţi cu iod duce la formarea unei legături C—C intramolecular, rezultînd acizi cicloalcandicarboxilici vicinali :

$$(EtOOC)_2\bar{C}-(CH_2)_n-\bar{C}(COOEt)_2 \xrightarrow[-2\ NaI]{I_2}$$

$$\rightarrow (H_2C)_n \begin{cases} C(COOEt)_2 \\ C(COOEt)_2 \end{cases} \rightarrow (H_2C)_n \begin{cases} CH-COOH \\ CH-COOH \end{cases}$$

Condensările cu aldehide sau cetone, catalizate de baze organice (piperidina), duc la e. ai acizilor nesaturaţi (Y = CN sau COOEt ; R′ = H, Alk, Ar) :

$$EtOOC-CHNa + R-CO \rightarrow R-CR'-CH-COOEt \rightarrow$$
$$\quad\quad\quad

Asemenea e. pot ulterior da enolați care prin alchilare în α dau e. β, γ-nesaturați :

$$CH_3CH{=}CH{-}COOEt \xrightarrow{LiNiPr_2} \text{[allyl-Li}^+\text{]}\,COOEt \xrightarrow{RBr}$$

$$\rightarrow H_2C{=}CH{-}CHR{-}COOEt$$

Folosirea disulfurilor permite introducerea grupelor cetonice :

$$RCHLiCOOEt \xrightarrow[-78°C]{(PhS)_2} RCH(SPh)COOEt \rightarrow RCOCH_3$$

$$\rightarrow RC(SPh)_2COOEt \rightarrow RCO{-}COOEt$$

Litioacetatul de etil se poate obține folosind drept bază amidura de litiu a bis(trimetilsilil)aminei, iar enolatul respectiv se poate alchila, de exemplu cu halogenuri de alil prin intermediul derivaților cuprolitici :

$$CH_3COOEt \xrightarrow[THF-78°]{LiN(SiMe_3)_2} LiCH_2COOEt \xrightarrow[-110°C]{CuI} \xrightarrow[-30°C]{ClCH_2CH{=}CH_2}$$

$$\rightarrow H_2C = CH{-}(CH_2)_2{-}COOEt$$

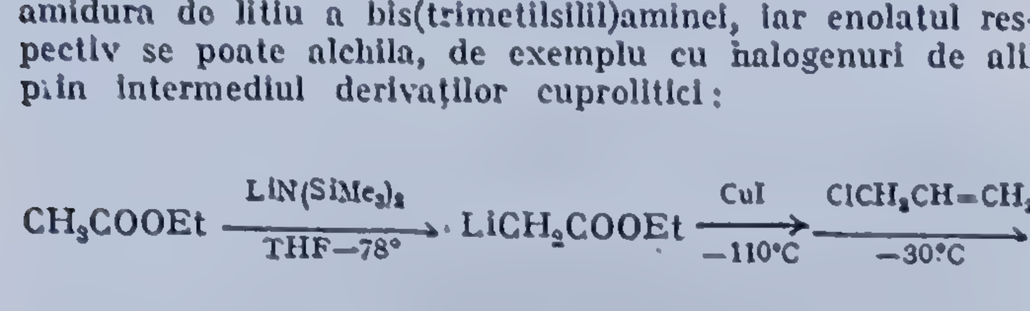
Condensarea cu cetone dă e. ai β-hidroxiacizilor

$$LiCH_2COOEt + RCOR' \xrightarrow{78°C} RCR'(OH){-}CH_2COOEt$$

Reacția Reformatsky. Tot β-hidroxiacizi se obțin din e. α-halogenați care formează enol-derivați cu zinc. Aceștia nu dau condensări cu grupele esterice mai puțin reactive, dar pot suferi condensări cu aldehide sau cetone (Reformatsky)

$$RCHBr{-}COOEt \xrightarrow[(C_6H_6)]{Zn} RCH(COOEt)ZnBr \xrightarrow{R'CHO}$$

$$\rightarrow R'CH(OH){-}CHR{-}COOEt$$



$$Me_2C = CH(CH_2)_2COCH_3 \xrightarrow{BrZnCH_2COOEt}$$

$$\rightarrow Me_2C = CH(CH_2)_2 - CMe(OH) - CH_2COOEt \xrightarrow[-EtOH]{H_2O} \xrightarrow[(H^+)]{-H_2O}$$

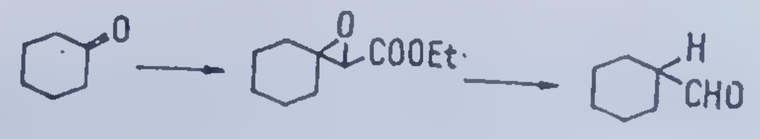
$$\rightarrow Me_2C = CH(CH_2)_2CMe = CH{-}COOH \text{ (acid geranic)}$$

Reacția Darzens. Enolații e. α-halogenați formați prin reacția cu baze tari (amidură de sodiu, *t*-butoxid de potasiu, amidură de bis(trimetilsilil) sau butillitiu) duc la e. glicidici prin condensare cu aldehide sau cetone ; reacția permite hidrogenarea aldehidelor :

$$RCHO + ClCH{-}COOEt \rightarrow R{-}\underset{O^-}{CH}{-}\underset{Cl}{CH}{-}COOEt \xrightarrow{-Cl^-}$$

$$\rightarrow R{-}\underset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{\text{—}}}{-}COOEt \xrightarrow[-EtOH]{H_2O} R{-}\underset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{\text{—}}}{-}COOH \xrightarrow{-CO_2}$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CHO$$



Adiții ale C-nucleofililor la grupa carbonil a e. Hidroliza, alcooliza, acidoliza, amonoliza și aminoliza implică adiții nucleofile la grupa carbonil a e. În secția ce urmează se vor examina adițiile unor *C*-nucleofili, care duc la eliminarea restului alcoxi :

$$R'{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OR + Nu^- \rightarrow R'{-}\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{|}{C}}{-}OR \rightarrow$$

$$\rightarrow R'{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Nu + RO^-$$

Condensarea Claisen implică o moleculă de e. ca anion enolat (componentă metilenică) și alta ca reactant carbonilic ; produsul este un e. β-cetonic. Cei doi reactanți pot fi identici ca în ecuația :

$$RCH_2COOEt \xrightarrow[-EtOH]{NaOEt} R\bar{C}H{-}COOEt \underset{Na^+}{} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{|\ Na^+}{\overset{O^-}{|}}RCH_2C{-}CHR{-}COOEt \xrightarrow{-EtOH}$$

$$\xrightarrow{-EtOH} RCH_2{-}CO{-}\bar{C}R{-}COOEt \xrightarrow[Na^+]{} \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow RCH_2{-}CO{-}CHR{-}COOEt$$

sau pot fi neidentici, în cazul când unul din ei poate funcționa doar drept componentă carbonilică foarte reactivă (e. oxalic, formic, benzoic, pivalic) :

$$RCH_2COOEt + HCOOEt \xrightarrow{EtONa} R{-}CH(COOEt){-}CHO \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons RC(COOEt) = CHOH$$

$$RCH_2COOEt + PhCOOEt \longrightarrow PhCO{-}CHR{-}COOEt$$

$$RCH_2COOEt + (EtOOC)_2 \longrightarrow EtOOC{-}CO{-}CHR{-}COOEt$$

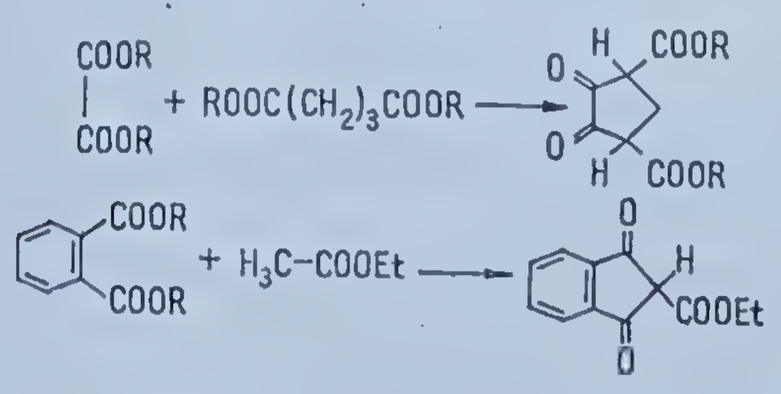
$$RCH_2COOEt + Me_3C{-}COOEt \rightarrow Me_3C{-}CO{-}CHR{-}COOEt$$

Prin efect de vinalogie, activarea grupelor metil(en) se transmite la distanță:

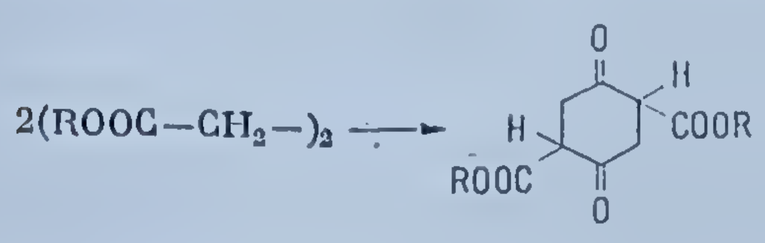
$$(EtO_2C)_2 + CH_3-(CH=CH)_n-COOEt \xrightarrow{-EtOH}$$

$$EtOOC-CO-CH_2-(CH=CH)_n-COOEt$$

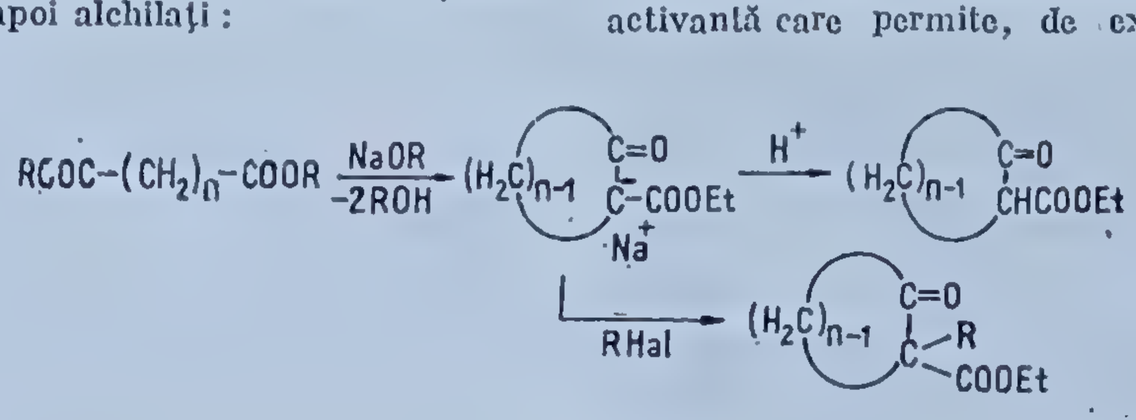
Această reacție a fost folosită pentru sinteza e. acizilor polienici cu duble legături conjugate, prin reducerea enolacetaților produșilor de reacție cu amalgam de aluminiu; rezultă $EtOOC-(CH=CH)_{n+1}-COOEt$. Acizi dicarboxilici ciclici se obțin prin condensări Claisen cu e. oxalic sau ftalic în care reacționează ambele grupe carbalcoxi:



Condensarea intramoleculară cu ciclizare a succinatului de dialchil duce la un derivat al ciclohexan-1,4-dionei (la fel reacționează cu randament mic diacizii cu 8—13 carboni):



Condensarea Dieckmann. Varianta intramoleculară a condensării Claisen aplicată la e. acizilor dicarboxilici cu 5—7 atomi de carbon ($n = 3, 4, 5$) duce cu randamente bune la β-cetoesteri ciclici. Aceștia pot fi apoi alchilați:



Reacția Dieckmann nu dă randamente bune la e. cu 8—12 atomi de carbon, dar se poate aplica cu randamente acceptabile la e. cu 13 — 15 atomi de carbon, mai ales cînd se aplică tehnica ultradiluțiilor. Reacția Dieckmann este utilă în special pentru sinteza derivaților ciclopentanonei și ciclohexanonei, formați prin hidroliza și decarboxilarea e. β-cetonici corespunzători.

Condensările e. cu anioni enolat ai cetonelor. Deși în reacția catalizată de baze a unei cetone $RCOCH_3$ cu un e. $R'CH_2COOEt$ ar putea rezulta patru produși, în practică predomină unul singur, format din atacul anionului enolat al cetonei asupra grupei carbonil din e.: se formează sarea unei 1,3-dicetone:

$$RCOCH_3 \xrightarrow[-EtOH]{EtONa} H_2C=CR-O^-Na^+ \xrightarrow[-NaOEt]{R'CH_2COOEt}$$

$$\rightarrow R'CH_2COCH_2COR$$

Acest fapt se datorează reversibilității reacțiilor și acidității mai mari a cetonei față de e. precum și a 1,3-dicetonei față de β-cetoesterul care ar putea rezulta prin autocondensarea e. Din păcate, reversibilitatea este și un dezavantaj, căci în cazul de mai sus ea poate duce la formarea altei monocetone și altui monoacid:

$$R'CH_2COCH_2COR \underset{(NaOEt)}{\overset{EtOH}{\rightleftharpoons}} R'CH_2COCH_3 + EtOOC-R$$

Acești compuși pot duce la noi produși de condensare, complicînd amestecul de reacție. De aceea reacția dă randamente bune doar în cazul condensării acetaților de alchil cu metil-cetone, ori atunci cînd e. nu are hidrogen enolizabil (e. aromatic, e. formic, e. oxalic):

$$PhCOOEt + CH_3COPh \xrightarrow[-EtOH]{NaOEt} (PhCO)_2CHNa \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow PhCOCH_2COPh$$

În condensările cu e. oxalic, se poate forța decarbonilarea produsului ducînd la un e. β-cetonic:

$$R'-CO-CH_2R + (EtOOC)_2 \xrightarrow[(NaOEt)]{-EtOH}$$

$$\rightarrow R'CO-CHR-CO-COOEt \xrightarrow[-CO]{180°C} R'CO-CHR-COOEt$$

În acest fel, unei cetone i se substituie în α o grupă carbalcoxi activantă care permite, de exemplu, alchilări după care

hidroliza și decarboxilarea îndepărtează această grupă:

$$R'COCHRCOOEt \xrightarrow{NaOEt} \xrightarrow{EtBr}$$

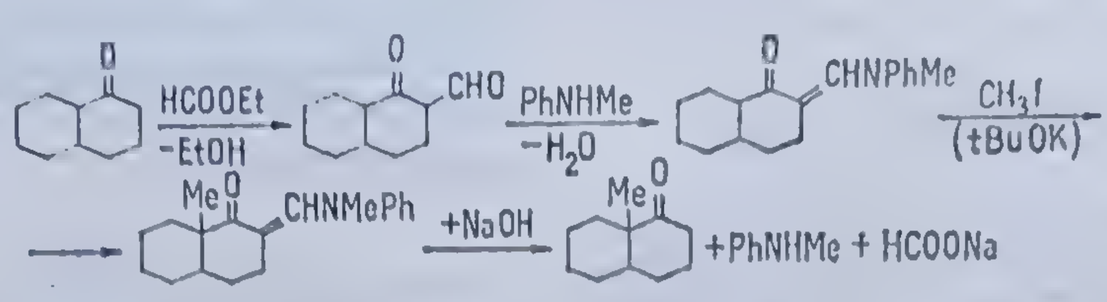
$$\rightarrow R'-CO-CREt-COOEt \xrightarrow[-CO_2]{H_2O} R'COCHR-Et$$

În prezent această metodă este înlocuită de alchilarea directă a cetonelor folosind baze mai tari decît etoxidul de sodiu, și anume *t*-BuOK sau Ph_3CNa. Condensarea e. formic cu cetone duce la β-cetoaldehide tautomere cu hidroximetilen-cetonele:

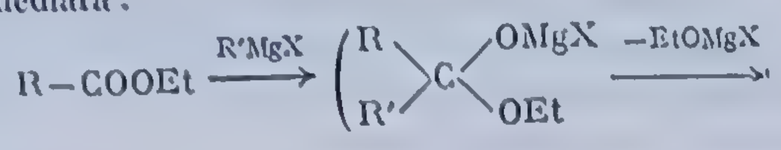
$$R'COCH_2R + HCOOEt \underset{(NaOEt)}{\overset{-EtOH}{\rightleftharpoons}} R'CO-CHR-CHO \rightleftharpoons$$

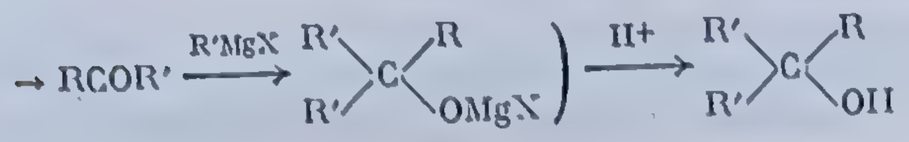
$$\rightleftharpoons R'CO-CR=CH-OH$$

Şi asemenea grupe formil pot fi folosite pentru a permite alchilări selective, după care ele pot fi îndepărtate:



Reacţia cu compuşi organomagnezieni sau organolitici. În mod normal, un mol de e. reacţionează cu doi moli de compus Grignard ducînd la un alcool fără să se poată izola cetona intermediară:

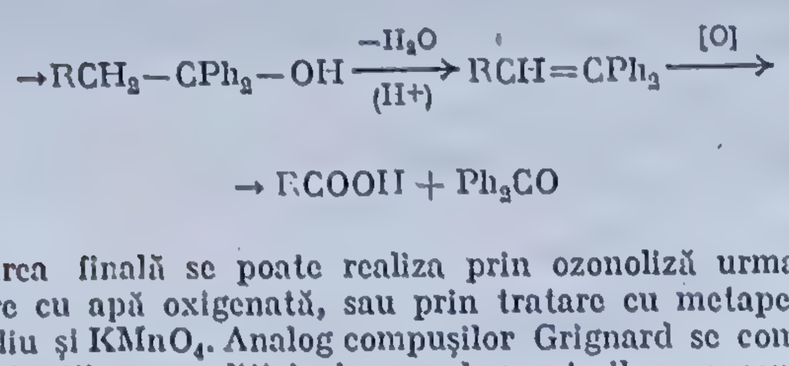




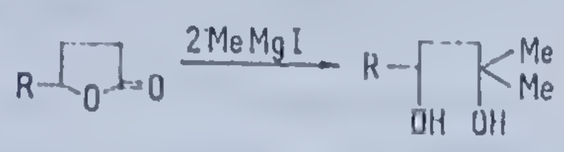
Cînd se lucrează cu e. ai acidului formic (R=H) se obţin alcooli secundari, dar în toate celelalte cazuri rezultă alcooli terţiari. În anumite cazuri se pot însă izola cetone, de exemplu cînd acidul de la care provine e. are o apreciabilă împiedicare sterică, cum este cazul pivalatului de metil:

$$Me_3C-COOMe + RMgX \rightarrow Me_3C-CO-R$$

Atunci cînd se lucrează cu bromură de fenilmagneziu şi un e., alcoolul terţiar obţinut poate da degradarea Barbier-Wieland prin care se trece de la un acid la homologul lui inferior:



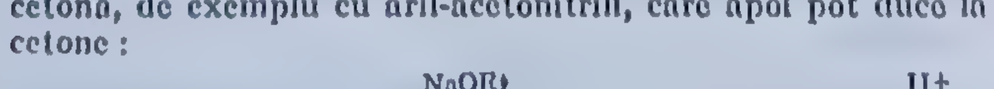
Oxidarea finală se poate realiza prin ozonoliză urmată de tratare cu apă oxigenată, sau prin tratare cu metaperiodat de sodiu şi $KMnO_4$. Analog compuşilor Grignard se comportă şi derivaţii organolitici, iar analog esterilor se comportă lactonele:



Reacţia e. cu diverşi carbanioni. Acetilura de sodiu duce la formarea alcoolilor terţiari:

$$R-COOEt + 2\ NaC\equiv CH \rightarrow (HC\equiv C)_2CR-OH$$

Cu alţi carbanioni însă, reacţia se poate opri la stadiul de cetonă, de exemplu cu aril-acetonitrili, care apoi pot duce la cetone:

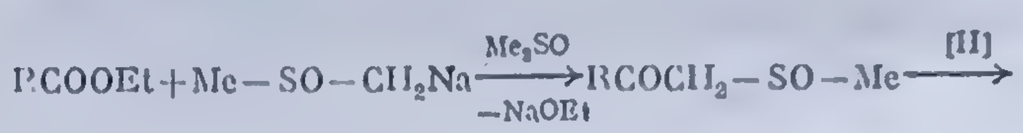


Carbanionii stabilizaţi prin grupe cionţinînd sulf permit o serie de sinteze plecînd de la e., de exemplu homologare:

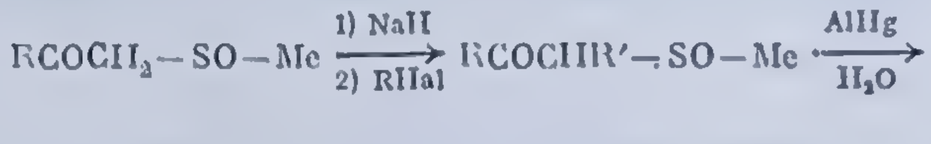
$$Ph-COOEt + MeSOCHNa-SMe \rightarrow$$

$$\rightarrow Me-SO-CH(COPh)-SMe \rightarrow PhCH_2COOEt$$

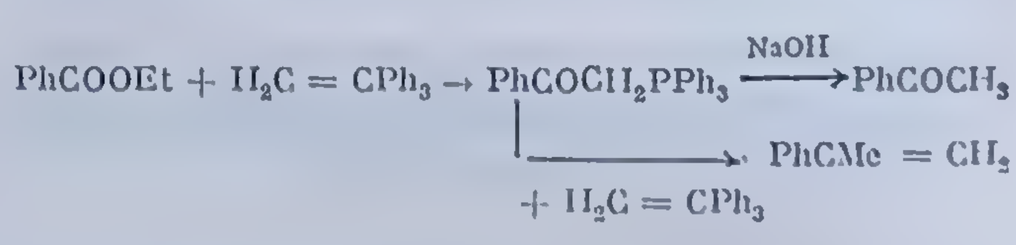
Cu iluri ale sulfoxizilor se pot obţine cetone:



însă produsul poate fi utilizat şi pentru creare de noi legături C–C:



Cu iluri ale fosforului, e. pot reacţiona într-o etapă, ducînd la cetone, ori în două ducînd la alchene:



Condensări cu nucleofili azotaţi. Sinteza amidelor plecînd de la e. şi amoniac sau amine primare ori secundare este larg utilizată:

$$R'-COOR + NH_3 \rightarrow R'-CONH_2 + ROH$$

$$,, \qquad + R_2''NH_2 \rightarrow R'-CONHR'' + ROH$$

$$,, \qquad + R_2''NH \rightarrow R'-COHR_2'' + ROH$$

Reacţia poate avea loc şi cu diesteri ducînd la diamide. Prezenţa catalizatorilor bazici (NH_4Cl, NaOMe etc.) poate accelera reacţia. E. acizilor α-cloruraţi dau amide fără a substitui clorul:

$$ClCH_2COOEt \xrightarrow{NH_4OH} ClCH_2-CONH_2$$

Hidroxilamina dă, cu e., acizi hidroxamici; colorarea în roşu a acestora cu $FeCl_3$ este un test analitic pentru e.:

$$RCOOEt \xrightarrow{NH_2OH} RCONHOH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons RC(OH)=N-OH$$

Hidrazina transformă e. în hidrazide, iar acestea pot suferi degradare Schmidt ducînd la amine primare :

$$RCOOEt \xrightarrow[-EtOH]{N_2H_4} RCONHNH_2 \xrightarrow[H+]{NaNO_2} RCON_3 \xrightarrow[-N_2]{100^\circ C}$$

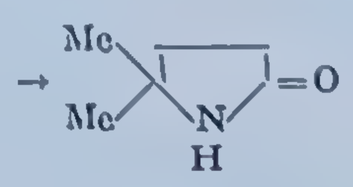
$$\rightarrow \left(RCO-\ddot{N}-RN=C=O \xrightarrow[H+]{H_2O} RNH-COOH \right) \xrightarrow{-CO_2} RNH_2$$

Degradarea Schmidt se poate realiza și cu azidă de sodiu în mediu acid :

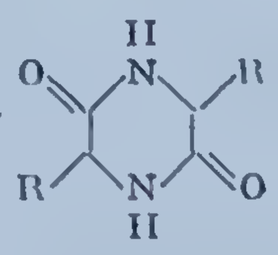
$$R-COOMe \xrightarrow[H_2SO_4]{NaN_3} R-NH_2$$

Amonoliza intramoleculară poate duce la ciclizări, de exemplu γ-amino-esterii dau pirolidone, iar e. α-aminoacizilor dau prin ciclizare intramoleculară dicetopiperazine :

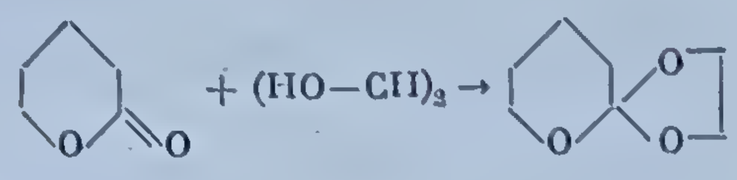
$$H_2N-CMe_2-CH_2-CH_2-COOMe \rightarrow$$



$$2\ H_2N-CHR-COOMe \rightarrow$$

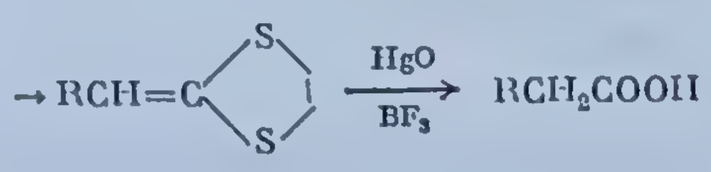


Prolejarea grupei esterice și lactonice. Prin reacție cu etilenglicolul rezultă orto-esteri de tip acetalic :

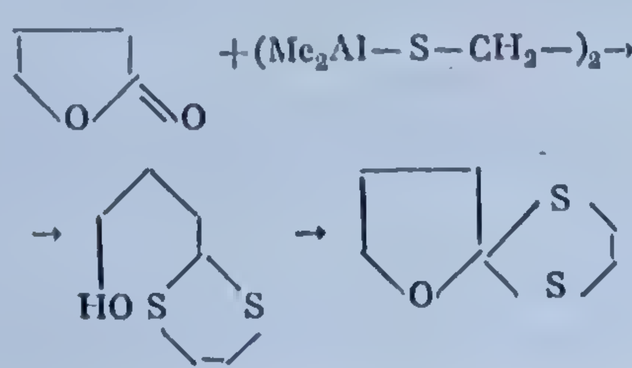


Mai ușor decurge reacția cu derivatul de aluminiu al etan-1,2-ditiolului, ducînd la tioacetali ai cetenelor, care sînt stabili față de acizi, baze, $LiAlH_4$ și RMgX, dar din care se pot regenera acizii prin tratare cu oxid mercuric și eteratul fluorurii de bor :

$$RCH_2COOMe + (Me_2Al-S-CH_2-)_2 \rightarrow$$



În cazul lactonelor, reacția analoagă duce la un ditio-ortoester:



Folosind toluentiol-derivați de aluminiu, se obțin reactivi blînzi de acilare :

$$RCOOMe + Me_2Al-S-CH_2-Ph \rightarrow RCO-SCH_2Ph$$

Reducerea e. *la alcooli.* Reducerea cu hidrură de litiu-aluminiu este în prezent cea mai bună metodă de laborator pentru transformarea e. în alcooli primari. Se folosește un exces de hidrură în eter ori tetrahidrofuran. Lactonele sînt reduse la dioli :

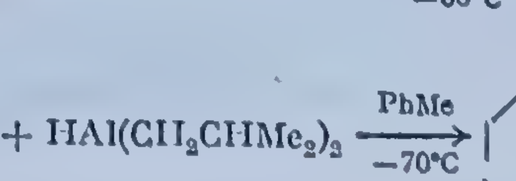
$$RCOOEt \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH + EtOH$$

Uneori se poate folosi și reducerea cu borohidrură de sodiu în alcooli ; adaosul de etan-1,2-ditiol, anilină sau $AlCl_3$ este citeodată favorabil. Pentru reducerea selectivă a e. alcoolilor primari se folosește trimetoxiborohidrura de sodiu. Pentru a nu produce și reducerea dublei legături din e. acizilor α, β-nesaturați, aceștia se reduc cu $LiAlH_{3-x}(OEt)_x$ sau cu $LiAlH_4 + AlCl_3$ la alcooli primari nesaturați. Grupa esterică este inertă față de diboran. Metodele mai vechi de reducere foloseau hidrogen în stare născîndă produs din etanol și sodiu, sau hidrogenarea catalitică sub presiune cu cromit de cupru. Ele sînt însă net depășite.

Reducerea e. *la eteri.* E., în special cei *t*-butilici, pot fi reduși la eteri fie cu $LiAlH_4 + BF_3 \cdot Et_2O$, în eter etilic, fie cu $NaBH_4 + BF_3 \cdot Et_2O$ în diglim :

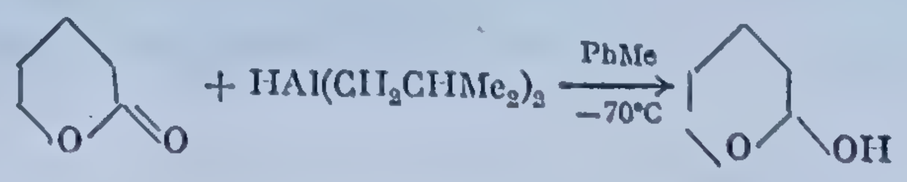
$$R'COOR \rightarrow R'CH_2OR$$

Lactonele duc în aceleași condiții la enol-eteri :



Reducerea e. *la aldehide.* Etapa de aldehidă este intermediară în formarea alcoolilor primari, dar oprirea la această etapă nu se poate realiza decît folosind pentru reducerea e. hidrura de diisobutil-aluminiu, hidrura de sodiu-aluminiu, sau, în cazul e. fenolici, hidrura de tri-*t*-butoxialuminiu. Lactonele duc la lactoli (semiacetali) cu același reducător, *i*-Bu_2AlH :

$$RCOOEt + HAl(CH_2CHMe_2)_2 \xrightarrow[-60^\circ C]{PhMe} RCHO$$



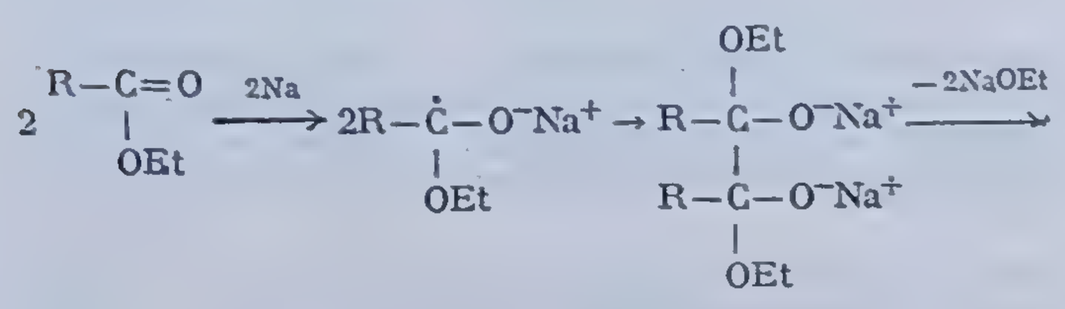
Reacția e. cu hidrazină urmată de tratarea cu cloruri de arensulfonil și apoi cu baze dă, de asemenea, aldehide :

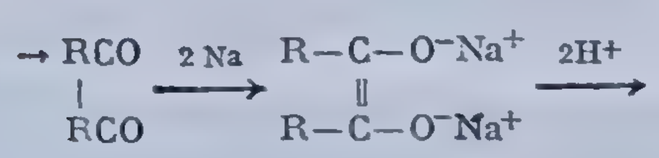
$$RCOOMe \xrightarrow{N_2H_4} RCONHNH_2 \xrightarrow{ArSO_2Cl}$$

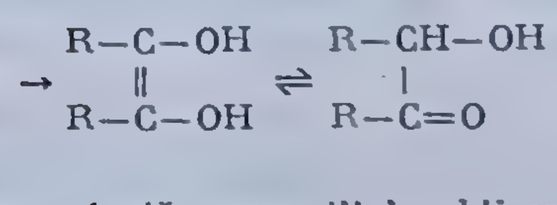
$$\rightarrow RCONHNHSO_2Ar \xrightarrow{Na_2CO_3} RCHO$$

Condensarea aciloinică. Tratarea e. cu sodiu metalic (de obicei o dispersie de sodiu topit în xilen în atmosferă lipsită

de oxigen), duce la sarea disodică a unui endiol care la tratarea cu acizi dă o aciloină (α-hidroxi-cetonă). Reacția decurge prin radicalii formați prin transfer de electroni de la sodiu la e. și implică dimerizarea unui radical-anion :



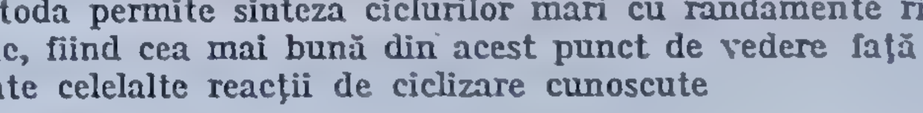




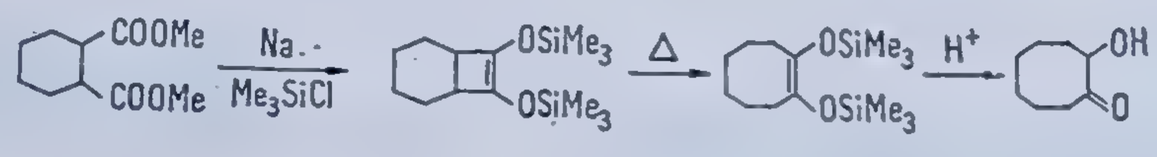
O aplicație importantă o constituie obținerea aciloinelor ciclice cu ciclu mediu și mare prin reacție intramoleculară. Metoda permite sinteza ciclurilor mari cu randamente ridicate, fiind cea mai bună din acest punct de vedere față de toate celelalte reacții de ciclizare cunoscute

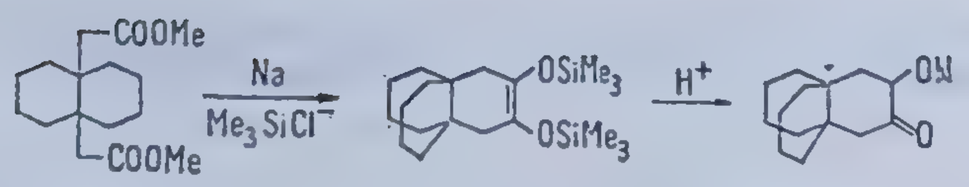
Mărimea ciclului :	9	10	12	13	14	15	16	17	18	20
Randament % :	9	66	76	77	77	79	84	85	96	96

E. derivați de la acid adipic și pimelic dau mai ușor ciclizarea Dieckmann cu formarea cetoesterilor cu cicluri de 5, respectiv 6 atomi de carbon, decît condensarea aciloinică cu formarea ciclurilor de 6, respectiv 7 atomi. Însă în prezența clorurii de trimetilsilil, condensarea Dieckmann este împiedicată :

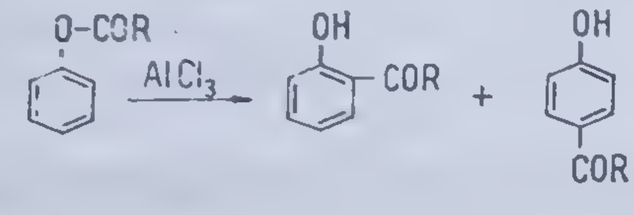


Prin analogie se pot obține astfel și alte cicluri de 4—6 atomi de carbon care pot duce la lărgiri electrociclice ale inelelor ciclobutenice sau la aciloine propelanice :

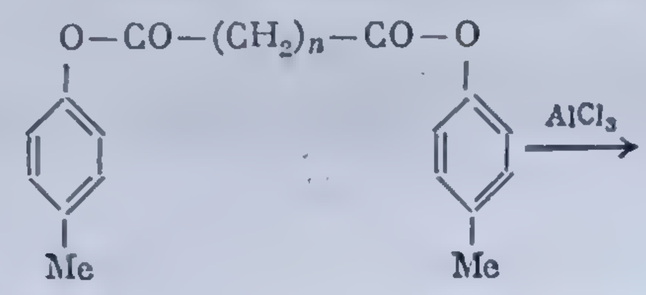




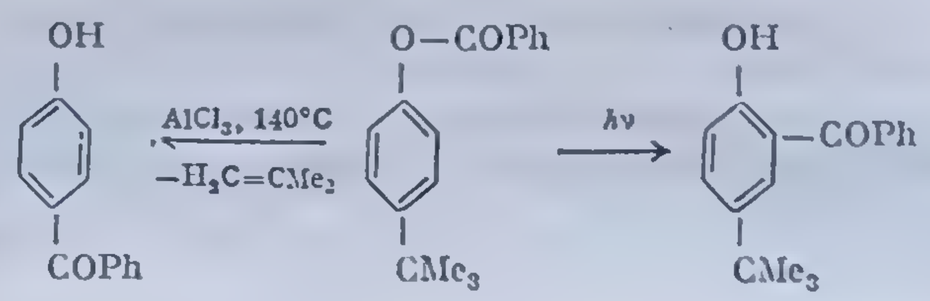
Transpoziția Fries. Sub acțiunea clorurii de aluminiu anhidre sau a altor acizi Lewis, e. fenolului duc la *orto*- și *para*-hidroxi-cetone, cu randamente mai bune decît în acilarea directă a fenolilor prin reacție Friedel-Crafts. Catalizatorul trebuie utilizat în proporție cel puțin stoechiometrică. Raportul produșilor *orto*/*para* depinde atît de temperatură (raportul este mare cînd se lucrează la timp scurt și temperatură ridicată, 150—250°C) cît și de catalizator (raport mare cu $TiCl_4$ și $SnCl_4$, mic cu BF_3) sau de solvent (raport mare în clorobenzen sau dicloroetan, mic în nitrobenzen) :



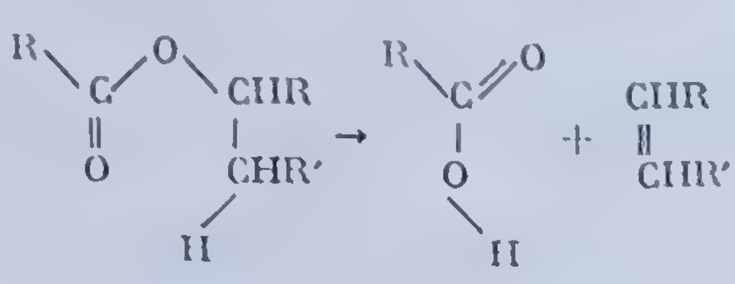
Reacția dă randamente bune cu grupe R alifatice și slabe în grupe R aromatice. Experiențe în care mediul de reacție se găsește și un alt compus aromatic martor (de exemplu toluen, *meta*-xilen sau eteri fenolici) arată că în paralel cu transpoziția *para*-Fries are loc și acilarea compusului aromatic „martor", dovedind caracterul intermolecular al reacției (formarea cationului acil liber). Pe de altă parte, dat fiind că pivaloil-*m*-cresolul duce la *orto*-hidroxicetonă fără decarbonilare în prezența clorurii de aluminiu arată că transpoziția *orto*-Fries în acest caz are un mecanism intermolecular (cationul pivaloil s-ar scinda în CO și cationul *t*-butil). Diesterii fenolici ai acizilor dicarboxilici dau transpoziții Fries duble cînd $x \geqslant 2$:



Și e. fenolici ai acizilor tereftalic și izoftalic reacționează analog. Există și o reacție foto-Fries, ducînd la *orto*-hidroxicetone prin mecanism radicalic. Uneori produsul este diferit în reacția fotochimică de cel al reacției catalizate :



Piroliza e. E. alcoolilor care au atomi de hidrogen în poziția β față de hidroxil duc la alchene prin piroliză (acetații în fază gazoasă) la circa 500°C printr-o eliminare *cis*, avînd un mecanism implicînd o stare de tranziție ciclică :



Bibl. : Patai S. (ed.), *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, Wiley-Interscience, New York, 1969.

ESTIMARE A PARAMETRILOR, operație de evaluare a parametrilor unui model matematic de formă cunoscută, prin prelucrarea unor observații (determinări experimentale) asupra sistemului modelat. Constituie una din etapele elaborării modelelor matematice. Pentru un proces, caracterizat de variabilele independente $x_1, x_2, \ldots, x_m$ și variabila dependentă y, descris prin ecuația:

$$y = F(x_1, x_2, \ldots, x_m, b_0, b_1, \ldots, b_l) \qquad (1)$$

(F — funcție de formă matematică cunoscută), se pune problema evaluării parametrilor necunoscuți $b_0, b_1, \ldots, b_l$, utilizînd un set de măsurători experimentale sincronizate, ale variabilelor procesului (x_{ij}, $j = 1, m$; Y_i), $i = 1, N$ ($N \geqslant l$). În practica experimentării, rezultatele măsurătorilor au un caracter probabilistic, diferind de la o replică la alta, ca urmare a unor erori întîmplătoare intervenite în desfășurarea experiențelor (apariția unor fluctuații neprevăzute ale variabilelor independente, imprecizia aparatelor, subiectivismul operatorului etc.). În consecință, valoarea măsurată Y_i diferă de valoarea reală y_i, ce nu poate fi exact măsurată, ci doar aproximată cu un anumit grad de precizie. Diferența între cele două valori, ε_i, constituie eroarea neobservabilă:

$$\varepsilon_i = Y_i - y_i \qquad (2)$$

Valorile $\hat{b}_0, \hat{b}_1, \ldots, \hat{b}_l$, ale celor l parametri ai modelului matematic (1), deduse pe baza valorilor măsurate Y_i, vor fi la rîndul lor afectate de erorile experimentale, constituind astfel estimări (aproximări) ale valorilor corecte $b_0, b_1, \ldots, b_l$. Metodele matematice prin care se obțin valorile estimate ale parametrilor (estimatele) sînt denumite estimatori. Calitatea unui estimator se apreciază funcție de distribuția estimatelor $\hat{b}_i$, în jurul valorilor reale b_i. Se urmărește ca media distribuției estimatului $\hat{b}_i$, rezultată din mai multe seturi de măsurători, să fie egală cu valoarea corectă b_i:

$$E\{\hat{b}_i\} = b_j \quad i = 0,1,\ldots l$$

Un estimator ce îndeplinește această calitate este denumit nedeplasat. Alte două criterii de apreciere a calității estimatorilor sînt cele de consistență și eficiență. Un estimator este considerat consistent, dacă estimatele $\hat{b}_i$ converg spre valorile corecte b_i, pe măsură ce numărul de date experimentale utilizate crește, și eficient, dacă asigură dispersia minimă a distribuției estimatelor $\hat{b}_i$ (comparativ cu alți estimatori utilizabili). Există mai mulți estimatori descriși în literatură: estimatorul (metoda) celor mai mici patrate (c.m.m.p.), estimatorul de verosimilitate maximă, estimatorul Markov, estimatorul Bayes etc. Alegerea celui mai potrivit, pentru soluționarea unei anumite probleme, este dependentă de mai mulți factori: forma modelului matematic, informațiile referitoare la erorile de măsurare, cerințele impuse asupra estimatelor, complexitatea calculului aferent aplicării fiecărui estimator etc. În cele ce urmează, se va prezenta mai pe larg estimatorul c.m.m.p., care este cel mai răspîndit, întrucît are o formulare matematică simplă, necesită un volum minim de informații referitoare la distribuția statistică a erorilor experimentale și conduce la rezultate bune în majoritatea cazurilor.

Estimatorul c.m.m.p. Dacă în setul de date experimentale, numai valorile variabilelor dependente sînt afectate de erori, și acestea au media nulă, $E\{\varepsilon_i\} = 0$, și sînt statistic independente, metoda c.m.m.p. asigură o e. a p. nedeplasată de dispersie minimă. Reformulînd ecuația (1) în notații vectoriale:

$$y = F(X,B),\ B = (b_0, b_1, \ldots, b_l)^T,\ X = (x_1, x_2, \ldots, x_m)^T \qquad (3)$$

se definește funcția de eroare patratică:

$$\Phi(b_0, b_1, \ldots b_l) = \sum_{i=1}^{n} w_i (Y_i - F(X_i, B))^2 =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} w_i (Y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \varepsilon_i^2 \qquad (4)$$

în care intervin patratele diferențelor între valorile experimentale Y_i și cele teoretice $\hat{y}_i$, ponderate cu factorii w_i (de multe ori egali cu unitatea). Principiul metodei c.m.m.p. constă în determinarea valorilor celor $l + 1$ parametri b_i, care corespund minimului absolut al funcției Φ:

$$\Phi(\hat{b}_0, \hat{b}_1, \ldots \hat{b}_l) = \min \{\Phi(b_0, b_1, \ldots, b_l)\}. \qquad (5)$$

Problema de e.a p. devine astfel o problemă de optimizare în spațiul celor l parametri ai modelului. Condițiile de minim se exprimă prin ecuațiile:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_i} = 0, \quad i = 0,\ l$$

sau:

$$\sum_{i=1}^{n} \left\{ w_i \frac{\partial F(X_i, B)}{\partial b_j} [Y_i - F(X_i, B)] \right\} = 0,\ j = 0, l \qquad (6)$$

denumite ecuații normale. Ecuațiile (6) formează un sistem de $l + 1$ ecuații algebrice cu $l + 1$ necunoscute $b_0, b_1, \ldots, b_l$, soluționabil prin metode analitice sau numerice. În situațiile în care, datorită complexității, sistemul de ecuații (6) este greu de soluționat, determinarea estimatelor $\hat{b}_0$, $\hat{b}_1, \ldots \hat{b}_l$, este posibilă și prin aplicarea metodelor de optimizare (funcția obiectiv de minimizat fiind Φ, iar variabilele de decizie parametrii $b_1, b_1, \ldots b_l$). De remarcat că, în cazul modelelor liniare în raport cu parametrii, ecuațiile (6) sînt liniare în raport cu necunoscutele, ceea ce reprezintă un important avantaj de calcul. Din acest motiv, se caută ca ori de cîte ori este posibil în etapa de e.a p., să se lucreze cu modele liniare în raport cu parametrii, fie selectînd modelul (1) de formă liniară, fie liniarizîndu-l prin artificii matematice. O largă răspîndire o au modelele de formă polinomială, care îndeplinesc aceste condiții de liniaritate.

Modele liniare polinomiale. Pentru modelul de forma:

$$y = b_0' + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \ldots + b_m x_m, \qquad (7)$$

o alternativă de reprezentare mai avantajoasă în calculele de e.a p. este:

$$y = b_0 + b_1(x_1 - \bar{x}_1) + b_2(x_2 - \bar{x}_2) + \ldots$$

$$\ldots + b_m(x_m - \bar{x}_m) \qquad (8)$$

în care constantele $\bar{x}_i$ reprezintă valori medii ale variabilelor x_i, pe intervalul de lucru, iar $b_0 = b_0' + \sum_{i=1}^{m} b_i \bar{x}_i$. Presupunînd că s-au efectuat cîte p_i experiențe repetate (replicate)

pentru aceleaşi valori $(x_{i1}, x_{i2}, \ldots x_{im})$ ale variabilelor independente, şi notînd :

$\bar{Y}_i = \frac{1}{p_i} \sum_{j=1}^{p_i} Y_{ij}$ — media celor p_i valori obţinute pentru variabila y ;

$\bar{x}_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} p_i x_{ik}$, $k = 1, m$; $N = \sum_{i=1}^{n} p_i$ — numărul total de experienţe, pentru o funcţie de eroare (4), particularizată în forma :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} p_i (\bar{Y}_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} p_i \left[\bar{Y}_i - b_0 - \sum_{j=1}^{m} b_j (x_{ij} - \bar{x}_j) \right]^2 \tag{9}$$

ecuaţiile (6), devin (ţinînd seama că $\sum_{i=1}^{n} p_i (x_{ik} - \bar{x}_k) = 0$) :

$$N b_0 = \sum_{i=1}^{n} p_i \bar{Y}_i$$

$$b_1 \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + b_2 \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i1} - \bar{x}_1)(x_{i2} - \bar{x}_2) + \ldots +$$

$$+ b_m \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i1} - \bar{x}_1)(x_{im} - \bar{x}_m) = \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i1} - \bar{x}_1) \bar{Y}_i$$

$$b_1 \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i1} - \bar{x}_1)(x_{i2} - \bar{x}_2) + b_2 \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \ldots +$$

$$+ b_m \sum_{i=1}^{n} (x_{im} - \bar{x}_m)(x_{i2} - \bar{x}_2) = \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i2} - \bar{x}_2) \bar{Y}_i \tag{10}$$

$$b_1 \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i1} - \bar{x}_1)(x_{im} - \bar{x}_m) + b_2 \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{i2} - \bar{x}_2)(x_{im} -$$

$$- \bar{x}_m) + \ldots + b_m \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{im} - \bar{x}_m)^2 = \sum_{i=1}^{n} p_i (x_{im} - \bar{x}_m) \bar{Y}_i .$$

Soluţionînd sistemul de ecuaţii (10), se obţin valorile estimate $\hat{b}_0, \hat{b}_1, \ldots, \hat{b}_m$, ale parametrilor (coeficienţilor) modelului. O simplificare apreciabilă a soluţionării problemei este realizată atunci cînd, prin modul de alegere a valorilor variabilelor independente, este îndeplinită condiţia de ortogonalitate :

$$\sum_{i=1} (x_{ij} - \bar{x}_j)(x_{ik} - \bar{x}_k) = 0, \; k \neq j \tag{11}$$

În acest caz, soluţia ecuaţiilor (10) ajunge în forma :

$$\hat{b}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} p_i \bar{Y}_i ; \; \hat{b}_k = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i (x_{ik} - \bar{x}_k) \bar{Y}_i}{\sum_{i=1}^{n} p_i (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}, \; k = 1, m \tag{12}$$

Planificarea experienţelor, astfel încît să se respecte condiţia de ortogonalitate (11), prezintă şi alte avantaje, printre care independenţa parametrilor ; la o eventuală suplinire a numărului de variabile în modelul matematic (7), ce implică o suplinire a numărului de experienţe, valorile estimate ale parametrilor din secţiunea iniţială a modelului rămîn în continuare valabile. Modelele polinomiale neliniare :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{m} b_i x_i + \sum_{i,j=1}^{m} b_{ij} x_i x_j + \ldots \tag{13}$$

pot fi aduse în etapele de **e.a.p.** la forma liniară (7), prin substituţii de tipul $z_k = x_i x_j$. (Din punct de vedere al valorilor erorii neobservabile, modelele liniarizate diferă de cele neliniare, din care provin. Această inconvenienţă este neglijabilă în majoritatea cazurilor.)

Experimente (programe) factoriale. Într-un program factorial, este asigurată condiţia de ortogonalitate a variabilelor independente, fixînd în prealabil un număr limitat de valori ale acestora, denumite niveluri. În programul de lucru, sînt incluse toate combinaţiile posibile ale valorilor variabilelor independente, ce alcătuiesc matricea de experimentare. Cel mai frecvent, este utilizat programul factorial cu două niveluri (două valori, pentru fiecare variabilă, de regulă cele minimă şi maximă acceptabile). Numărul experienţelor necesare în acest caz, pentru un model liniar cu m variabile, este de 2^m. Organizarea unui experiment factorial presupune : (a) fixarea centrului experimentului ; (b) alegerea intervalului de variaţie al fiecărei variabile, Δx_i ; (c) stabilirea nivelurilor acestora. Definind variabilele în forma normalizată :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^{(0)}}{\Delta x_i}, \; i = 1, m ; \; x_i^{(0)} — \text{valoarea centrală} ;$$

acestea vor lua la cele două niveluri, valorile $+1$ şi -1. Modelul în variabile normalizate este de forma :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \ldots + \beta_m X_m \tag{14}$$

pentru care, relaţiile (12) de calcul al coeficienţilor devin :

$$\hat{\beta}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} p_i \bar{Y}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \bar{Y}_i ; \; \hat{\beta}_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} p_i X_{ik} \bar{Y}_i \tag{15}$$

Pentru a reveni la forma originală (7), se utilizează relaţiile :

$$b_0' = \hat{\beta}_0 - \sum_{i=1} \frac{\hat{\beta}_i x_i^{(0)}}{\Delta x_i} ; \; \hat{b}_j = \frac{\hat{\beta}_j}{\Delta x_j}, \; j = 1, m \tag{16}$$

Pentru estimarea coeficienţilor modelelor polinomiale de gradul doi sau superioare, este necesar ca experienţele să fie astfel programate, încît fiecare variabilă independentă să ia cel puţin trei valori, astfel alese încît să fie îndeplinită condiţia de ortogonalitate (11). Corespunzător, acestea sînt denumite experienţe factoriale la trei nivele.

Modele sub formă de ecuaţii diferenţiale. Se consideră un model în forma generală vectorială (denumită ecuaţie de stare) :

$$\frac{dX}{dt} = f(t, X, B) \; X_{(0)} = X_0 \tag{17}$$

$$Y(t) = h(t, X)$$

t — coordonată de timp sau spațială; X — vectorul variabilelor de stare (n — dimensional); Y — vectorul variabilelor de ieșire (măsurabile sau observabile, m — dimensional); B — vectorul parametrilor necunoscuți (l — dimensional). Dacă valorile măsurate Y sînt funcții continue de timp, estimatorul c.m.m.p. utilizează funcția de eroare:

$$\Phi = \int_0^{t_f} [Y_{(t)} - \hat{Y}_{(t)}]^T W [Y_{(t)} - \hat{Y}_{(t)}] dt \qquad (18)$$

în care W este o matrice de ponderare $m \times m$, iar $\hat{Y} = h(t, X)$, valoarea teoretică. În situațiile în care valorile vectorului Y sînt măsurate numai la anumite valori ale lui t, $t_1, t_2, \ldots t_N$, funcția de eroare se utilizează în forma discretizată:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} [Y_{(t_i)} - \hat{Y}_{(t_i)}]^T W [Y_{(t_i)} - \hat{Y}_{(t_i)}] \qquad (19)$$

Dacă matricea de ponderare W este de formă diagonală (cu elementele nenule W_{jj}):

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{m} W_{jj} [Y_{-j(t_i)} \hat{Y}_{j(t_i)}]^2 \qquad (20)$$

Estimatele $\hat{b}_k$ ale parametrilor modelului se obțin din condiția de minimizare a funcției de eroare Φ. De remarcat că, pentru fiecare set de experiențe, determinarea vectorului Y presupune integrarea ecuațiilor diferențiale de stare (17), posibilă în majoritatea cazurilor, numai prin metode numerice. Soluționarea problemei presupune aplicarea unei proceduri de optimizare, în vederea determinării minimului funcției Φ, în raport cu parametrii b_k. În esență, problemele de **c.a p.** ecuațiilor diferențiale sînt asemănătoare celor pentru ecuații algebrice neliniare, cu deosebirea că apare în plus etapa de integrare a ecuațiilor de stare. Problemele de **c.a p.** descrise presupun efectuarea măsurătorilor experimentale într-o etapă anterioară, rezultatul fiind o singură estimare. Astfel de aplicații constituie estimări de tip nesecvențial sau integral. La sistemele de conducere a proceselor în timp real, prelucrarea măsurătorilor se poate realiza în mod continuu, pe măsură ce se obțin. La fiecare nou punct de măsură, datele sînt introduse în algoritmul de estimare, pentru a se obține un set actualizat al estimatelor. Procedurile de **c.a p.** sînt denumite, în acest caz, secvențiale sau recursive.

Estimatorul Markov (metoda c.m.m.p. generalizată) presupune cunoscută matricea de covarianță a vectorului erorilor neobservabile ε:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}; \quad V = \text{covar}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} & \ldots & \sigma_{1n} \\ \sigma_{21} & \sigma_2^2 & \ldots & \sigma_{2n} \\ \hline \sigma_{n1} & \sigma_{n2} & \ldots & \sigma_n^2 \end{pmatrix}$$

Elementele inversei acestei matrici sînt utilizate ca factori de ponderare în funcția de eroare (construită pentru modelul exprimat prin ecuația (3)):

$$\Phi(b_0, b_1, \ldots, b_l) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \{[\bar{Y}_i - F(X_i, B)][\bar{Y}_j - F(X_j, B)] w_{ij}\} \qquad (21)$$

(w_{ij} — elementele matricii V^{-1}). Valorile estimate ale parametrilor rezultă din condiția de minimizare a funcției de eroare, la fel ca în cazul metodei c.m.m.p.

Estimatorul verosimilității maxime. Presupune cunoscută funcția de densitate a distribuției statistice a erorii neobservabile ε_i, cu ajutorul căreia se construiește „funcția de verosimilitate", L. În cazul unei distribuții normale a erorilor, cu media nulă și dispersia σ^2 constantă, aceasta este de forma:

$$L = \prod_{i=1}^{n} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 p_i \right] \right\} \qquad (22)$$

sau ținînd seama de relația (3):

$$\ln L = -n \ln \sqrt{2\pi} - n \ln \sigma - \frac{\sum_{i=1}^{m} p_i [\bar{Y}_i - F(X_i, B)]^2}{2\sigma^2} \qquad (23)$$

Valorile estimate ale parametrilor rezultă din condiția de maximizare a funcției $\ln L$ în raport cu $b_0, b_1, \ldots b_l$, deci din soluționarea sistemului de ecuații:

$$\frac{\partial(\ln L)}{\partial b_k} \quad 0, \quad k = 0, \ldots, l \qquad (24)$$

După calculul valorilor estimate ale parametrilor modelului se recomandă efectuarea unei analize statistice a rezultatelor. Aceasta constă, în general, din două etape: testul semnificației parametrilor (coeficienților) și respectiv testul adecvanței modelului. Atunci cînd parametrii nu au o semnificație bine definită (la modele empirice), valorile estimate sînt testate din punct de vedere al semnificativității. Cel mai adesea, se utilizează în acest scop criteriul Student. Conform acestui criteriu, un parametru b_k este considerat semnificativ, dacă este îndeplinită condiția:

$$t_k = \frac{|\hat{b}_k|}{S_{b_k}} > t_\alpha(\nu) \qquad (25)$$

în care S_{b_k} reprezintă dispersia estimării lui b_k, iar $t_\alpha(\nu)$ este cuantila distribuției Student, corespunzătoare nivelului de semnificație α ales, cu $\nu = \sum_{i=1}^{n} (p_i - 1)$ grade de libertate, obținută din tabele statistice. Dacă aceasta nu este îndeplinită, parametrul corespunzător este considerat nesemnificativ și poate fi eliminat din model. În astfel de situații procesul de estimare se reia pentru parametrii care s-au dovedit semnificativi. Pentru modelele polinomiale liniare, dispersiile $S^2_{b_k}$ se calculează din relațiile:

$$\begin{pmatrix} S^2_{b_0} \\ S^2_{b_1} \\ \ldots \\ S^2_{b_m} \end{pmatrix} = \text{diag}\,\{(X_e^T X_e)^{-1} S_e^2\}; \quad X_e = \begin{pmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} \ldots X_{1m} \\ 1 & X_{21} & X_{23} \ldots X_{2m} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} \ldots X_{nm} \end{pmatrix} \qquad (26)$$

(diag $\{A\}$ — vectorul coloană, format din elementele de pe diagonala matricii A). Pentru calculul dispersiei erorii experimentale, S_e^2, se utilizează relația:

$$S_e^2 = \frac{1}{\nu_e} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2; \quad \nu_e = \sum_{i=1}^{n} (p_i - 1) \qquad (27)$$

Dacă numărul de replicate este același, $p_1 = p_2 = \ldots = p_n = p$:

$$S_e^2 = \frac{1}{n(p-1)} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 \qquad (28)$$

Pentru testul adecvanței modelului matematic, se utilizează criteriul lui Fisher. În acest scop, se calculează raportul între dispersia de adecvanță S_{ad}^2 și dispersia erorii experimentale :

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_e^2}$$

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{n-l-1} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p_i} [(Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 - (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2] \quad (29)$$

Dacă raportul F astfel definit este mai mic decît cuantila distribuției Fisher, corespunzătoare nivelului de semnificație α ales, cu $\nu_1 = n - (l+1)$ și $\nu_2 = \sum_{i=1}^{n} (p_i - 1)$ grade de libertate, $F < F_{1-\alpha}(\nu_1, \nu_2)$, modelul se consideră adecvat. Dacă nu se dispune de experiențe replicate ($p_1 = p_2 = \ldots = p_n = 1$), se recomandă efectuarea unui experiment separat, constînd dintr-un număr (p) de replicate în același punct. Se utilizează relațiile de calcul :

$$S_e^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{j=1}^{p} (Y_j - \bar{Y})^2 ; \; \bar{Y} = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^{p} Y_j ; \; \nu_2 = n \quad (30)$$

Exemplu. Cinetica reacțiilor de copolimerizare a trifluorostirenului cu acid metacrilic este descrisă la conversii mici, prin expresia globală :

$$v_R = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (C_{TS} + C_A)^{n_1} C_I^{n_2} \qquad (i)$$

în care C_{TS}, C_A și C_I reprezintă concentrațiile celor doi monomeri și respectiv a inițiatorului. Parametrii acestui model (factorul preexponențial k_0, energia de activare E și cele două ordine de reacție n_1, n_2), urmează a fi estimați, utilizînd un set de experiențe în care se determină viteza de reacție v_R la diferite valori ale variabilelor independente C_{TS}, C_A, C_I, T. Se prezintă în continuare, aplicarea în acest scop a estimatorului c.m.m.p. Expresia cinetică (i) este neliniară în raport cu parametrii. Utilizarea directă a acesteia în procedura de estimare ar conduce la o problemă neliniară, soluționabilă numai prin metode numerice iterative. Pentru a simplifica procedura de estimare, se utilizează expresia liniarizată prin logaritmare :

$$y = \lg k_0 + n_1 \lg (C_{TS} + C_A) + n_2 \lg C_I - \frac{1}{T} \frac{E}{R} \lg e \quad (ii)$$

Introducînd notațiile :

$$b_0 = \lg k_0 ; \; b_1 = n_1 ; \; b_2 = n_2 ; \; b_3 = \frac{E}{R} \lg e$$

$$x_1 = \lg (C_{TS} + C_A) ; \; x_2 = \lg C_I ; \; x_3 = \frac{1}{T} ,$$

expresia (ii) devine :

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 - b_3 x_3 \qquad (iii)$$

Datele necesare estimării sînt obținute dintr-un experiment factorial la două nivele. Punctul central este caracterizat prin valorile :

$$C_{TS}^{(0)} + C_A^{(0)} = 9{,}5 \; \frac{\text{moli}}{\text{l}} ; \; C_I^{(0)} = 0{,}087 \; \frac{\text{moli}}{\text{l}} ; \; T^{(0)} = 343 \text{ K}$$

sau în noile notații : $x_1^{(0)} = 0{,}9777$; $x_2^{(0)} = -1{,}0591$; $x_3^{(0)} = 0{,}00292$. Celelalte puncte experimentale se obțin prin deplasări față de valorile centrale cu : $\Delta x_1 = 0{,}0703$; $\Delta x_2 = 0{,}238$; $\Delta x_3 = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$. Sînt necesare $2^3 = 8$ experiențe. Matricea de experimentare și rezultatele sînt prezentate în tabelul 1. De subliniat că simetria față de valorile centrale este asigurată numai pentru variabilele x_i (logaritmarea fiind o transformare neliniară). Utilizînd datele din tabelul 1 și relațiile de calcul (15), se obțin coeficienții modelului în variabile normalizate (14) : $\hat{\beta}_j = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{8} (X_{ij} Y_i)$; $\hat{\beta}_0 = 0{,}9478$; $\hat{\beta}_1 = 0{,}0705$; $\hat{\beta}_3 = 0{,}1193$; $\hat{\beta}_4 = -0{,}4198$. În continuare, se calculează valorile estimate ale parametrilor ecuației cinetice (utilizînd relațiile de liniarizare) : $\hat{n}_1 = \frac{\hat{\beta}_1}{\Delta x_1} = \frac{0{,}0705}{0{,}0703} \cong 1$; $\hat{n}_2 = \frac{\hat{\beta}_2}{\Delta x_2} = \frac{0{,}11925}{0{,}238} \cong 0{,}5$; $\lg \hat{k}_0 = \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 \frac{x_1^{(0)}}{\Delta x_1} -$

Tabelul 1

i	$C_{TS} + C_A$ mol/l	C_I mol/l	T (K)	$X_{ik} = \frac{x_{ik} - x_k^{(0)}}{\Delta x_k}$				$v_R \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}\right]$		$\bar{v}_{Ri}$	$\bar{Y}_i = \lg v_{Ri}$	$\hat{v}_{Ri}$
				X_{i0}	X_{i1}	X_{i2}	X_{i3}	$v_{Ri}^{(1)}$	$v_{Ri}^{(2)}$			
1	11,18	0,0504	333	+1	+1	−1	+1	2,712	3,134	3,013	0,479	2,9065
2	8,08	0,0504	333	+1	−1	−1	+1	2,352	2,004	2,178	0,338	2,1006
3	11,18	0,0504	353	+1	+1	−1	−1	19,17	22,504	20,837	1,319	22,705
4	8,08	0,0504	353	+1	−1	−1	−1	12,80	17,319	15,06	1,178	16,409
5	11,18	0,1512	333	+1	+1	+1	+1	5,847	4,594	5,221	0,718	5,034
6	8,08	0,1512	333	+1	−1	+1	+1	4,15	3,396	3,773	0,577	3,6383
7	11,18	0,1512	353	+1	+1	+1	−1	41,503	30,676	36,09	1,557	39,327
8	8,08	0,1512	353	+1	−1	+1	−1	22,601	29,473	26,082	1,4163	28,422

$$\cdot \hat{\xi}_2 \frac{\Delta x_2^0}{\Delta x_2} - \hat{\xi}_3 \cdot \frac{\Delta x_3^0}{\Delta x_3} = 15{,}821 ; \quad \hat{k}_0 = 6{,}6207 \cdot 10^{13} \ \mathrm{h}^{-1} \cdot \left(\frac{l}{\mathrm{mol}}\right)^{-0{,}5}, \ \hat{K} = -\frac{R}{\Delta x_3 \lg e} = 100\,450 \ \mathrm{J/mol}.$$

Se efectuează testele statistice ale modelului cinetic obținut:

$$r_R = 6{,}6207 \cdot 10^{13} (C_{TS} + C_A) C_A^{0,5} \exp\left(-\frac{12082}{T}\right) \frac{[\text{unități conc.}]}{\text{h}}$$

Dispersia erorii experimentale se calculează din relația (27):

$$S_e^2 = \frac{1}{S \cdot 1} \sum_{i=1}^{S} \sum_{j=1}^{2} (v_{R,i}^{(j)} - \bar{v}_{R,i})^2 = 12{,}335$$

iar dispersia de adecvanță din relația (29):

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{S-4} \sum_{i=1}^{S} \sum_{j=1}^{2} [(v_{R,i}^{(j)} - \hat{v}_{R,i})^2 - (v_{R,i}^{(j)} - \bar{v}_{R,i})^2] = 10{,}67$$

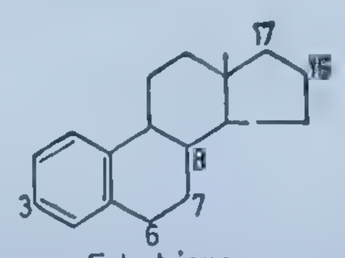
Rezultă astfel:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_e^2} = \frac{10{,}67}{12{,}335} = 0{,}865$$

Pentru un nivel de semnificație $\alpha = 0{,}95$, $\nu_1 = S - 4 = 4$, $\nu_2 = S$, din tabele statistice rezultă $F_{1-\alpha}(4,8) = 3{,}8$. Întrucît $F < F_{1-\alpha}$, modelul exprimă într-o suficientă măsură dependența observată experimental între variabilele procesului.

Bibl.: Himmelblau, M. D., *Process Analysis by Statistical Methods*, Wiley, New York, 1970; Mihail, R., *Introducere în strategia experimentării, cu aplicații în tehnologia chimică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976; Tertișco, M., Stoica, P., *Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*, Ed. Academiei, București, 1980; Akhnazarova, S., Kafarov, V., *Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*, Mir Publishers, Moscow, 1982; Mihail, R., Grozeanu, I., *Estimarea secvențială aplicată sistemelor chimice*, Ed. Academiei, București, 1986.

ESTROGENI, grup alcătuit din peste 20 hormoni naturali, dintre care trei sînt prezenți în organismul uman, capabili să compenseze urmările ovariectomiei și să stimuleze în mod specific caracterele sexuale secundare feminine. Rolul lor esențial constă în dezvoltarea și înmulțirea celulelor de pe suprafața mucoasei uterine, pregătind acțiunea hormonilor gestageni; concomitent au loc o serie de alte modificări al căror ansamblu constituie estrumul. Alte funcții biologice includ efecte inhibitoare asupra biosintezei și secreției hormonilor gonadotropi ai glandei pituitare anterioare, prin intermediul ariei hipotalamice a creierului, influențarea metabolismului glucidelor, sărurilor minerale, acizilor nucleici etc. Cercetări recente au pus în evidență interferența e. (și contraceptivelor orale) cu sistemul kalicreină-kininogen-kinine, explicînd deficiențele de coagulare a sîngelui induse de acestea. E. sînt secretați, în primul rînd, de foliculii De Graaf ai ovarelor, organe ale căror funcții endocrine au fost stabilite începînd cu anul 1895; ei se mai formează și în placentă, ceea ce explică în parte concentrația crescută de e. în urină în timpul gravidității. E. mai apar, în cantități mici, în corpul galben precum și în glandele sexuale masculine. Din urina de femeie gravidă, Butenandt și, independent, Doisy au izolat în 1929 primul e. în stare pură, estrona. A urmat izolarea estriolului (Marrian, 1930) apoi a equilinei și equilenei (din urină de lapă însărcinată; A. Girard, 1932 — una dintre cele mai renumite aplicații ale reactivului Girard-Săndulescu T) și, în fine, caracterizarea compusului celui mai activ dintre hormonii e. umani, estradiolul (Doisy, 1936). Equilenina a fost primul e. (și primul steroid natural) pentru care s-a realizat sinteza totală (Bachmann, Cole, Wilds, 1939). În prezent se cunosc un mare număr de e. de sinteză sau semisinteză, cea mai mare activitate fiind înregistrată la 17 α-etinil-estradiol, în administrare orală. Din punct de vedere chimic, e. aparțin, în principal, clasei derivaților 1,3,5(10)-estratrienei. Ei conțin de regulă 18 atomi de carbon. În fig. 1 sînt redați principalii cinci hormoni e. naturali, urmați de cîțiva steroizi de sinteză cu acțiune similară.



Estratriene

Denumire	Substituenți la atomul de carbon nr. 3	6	7	8	16	17
Estronă	—OH	—	—	—	—	=O
Estrodiol	—OH	—	—	—	—	—OH
Estrol	—OH	—	—	—	···OH	—OH
Equilină	—OH	—	Δ	—	—	=O
Equilenină	—OH	Δ	—	Δ	—	=O
17-α-etinil-estradiol	—OH	—	··	—	—	—OH ···C≡C
Estradiol-17-β-ciclopentil propionat	—OH	··	··	··	··	—OCO—$(CH_2)_3$—C_5H_9

Fig. 1. Estrogeni.

Între hormonii e. există relațiile metabolice redate în fig. 2

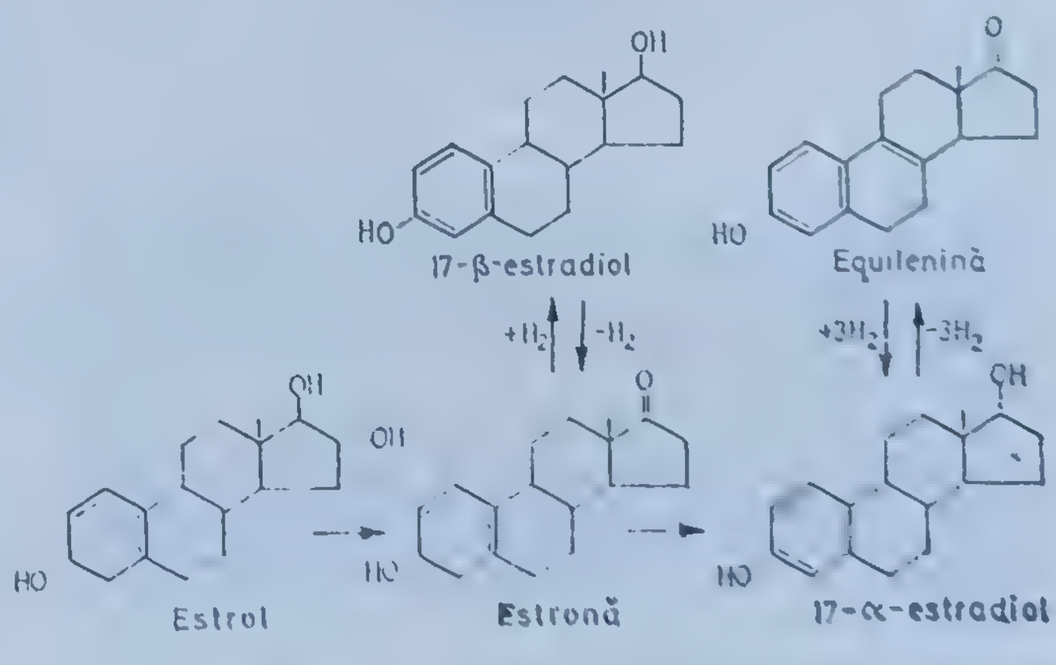


Fig. 2. Relații metabolice între hormonii estrogeni.

Biosinteza hormonilor e. are ca punct de plecare colesterolul (care se formează din acetilcoenzima A) și parcurge ca etape mai importante pregnenolonul și progesterona, ajungîndu-se la estronă, din care derivă apoi ceilalți hormoni. Mecanismul de acțiune al hormonilor e. se deosebește de cel al altor hormoni steroizi întrucît e., de exemplu estradiolul, pătrund în celulă nemodificați, acționînd asupra aparatului genetic celular. Ei stimulează sinteza unor proteine și enzime implicate în procesul de reproducere, cel mai probabil prin influențe exercitate la nivelul transcripției informației genetice. Pe lîngă e. naturali și de semisinteză cu nucleu steroidic se mai cunosc compuși cu acțiune similară derivînd în primul rînd de la naftalină și stilben (fig. 3).

$$-\hat{\beta}_2\frac{x_2^{(0)}}{\Delta x_2}-\hat{\beta}_3\frac{x_3^{(0)}}{\Delta x_3}=15{,}821;\quad \hat{k}_0=6{,}6207\cdot 10^{13}\ \mathrm{h}^{-1}\cdot\left(\frac{1}{\mathrm{mol}}\right)^{-0{,}5},\ \hat{E}=-\frac{R}{\Delta x_3\lg e}=100\,450\ \mathrm{J/mol}.$$

Se efectuează testele statistice ale modelului cinetic obținut:

$$v_R=6{,}6207\cdot 10^{13}(C_{TS}+C_A)C_I^{0,5}\exp\left(-\frac{12082}{T}\right)\frac{[\text{unități conc.}]}{\mathrm{h}}$$

Dispersia erorii experimentale se calculează din relația (27):

$$S_e^2=\frac{1}{8\cdot 1}\sum_{i=1}^{8}\sum_{j=1}^{2}(v_{R,i}^{(j)}-\bar{v}_{R,i})^2=12{,}335$$

iar dispersia de adecvanță din relația (29):

$$S_{ad}^2=\frac{1}{8-4}\sum_{i=1}^{8}\sum_{j=1}^{2}[(v_{R,i}^{(j)}-\hat{v}_{R,i})^2-(v_{R,i}^{(j)}-\bar{v}_{R,i})^2]=10{,}67$$

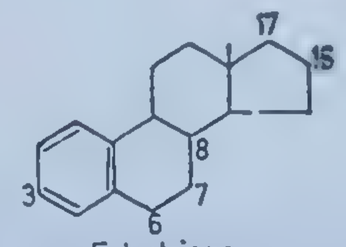
Rezultă astfel:

$$F=\frac{S_{ad}^2}{S_e^2}=\frac{10{,}67}{12{,}335}=0{,}865$$

Pentru un nivel de semnificație $\alpha=0{,}95$, $\nu_1=8-4=4$, $\nu_2=8$, din tabele statistice rezultă $F_{1-\alpha}(4,8)=3{,}8$. Întrucît $F<F_{1-\alpha}$, modelul exprimă într-o suficientă măsură dependența observată experimental între variabilele procesului.

Bibl.: Himmelblau, M. D., *Process Analysis by Statistical Methods*, Wiley, New York, 1970; Mihail, R., *Introducere în strategia experimentării, cu aplicații în tehnologia chimică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976; Tertișco, M., Stoica, P., *Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*, Ed. Academiei, București, 1980; Akhnazarova, S., Kafarov, V., *Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*, Mir Publishers, Moscow, 1982; Mihail, R., Grozeanu, I., *Estimarea secvențială aplicată sistemelor chimice*, Ed. Academiei, București, 1986.

ESTROGENI, grup alcătuit din peste 20 hormoni naturali, dintre care trei sînt prezenți în organismul uman, capabili să compenseze urmările ovariectomiei și să stimuleze în mod specific caracterele sexuale secundare feminine. Rolul lor esențial constă în dezvoltarea și înmulțirea celulelor de pe suprafața mucoasei uterine, pregătind acțiunea hormonilor gestageni; concomitent au loc o serie de alte modificări al căror ansamblu constituie estrumul. Alte funcții biologice includ efecte inhibitoare asupra biosintezei și secreției hormonilor gonadotropi ai glandei pituitare anterioare, prin intermediul ariei hipotalamice a creierului, influențarea metabolismului glucidelor, sărurilor minerale, acizilor nucleici etc. Cercetări recente au pus în evidență interferența e. (și contraceptivelor orale) cu sistemul kalicreină-kininogen-kinine, explicînd deficiențele de coagulare a sîngelui induse de acestea. E. sînt secretați, în primul rînd, de foliculii De Graaf ai ovarelor, organe ale căror funcții endocrine au fost stabilite începînd cu anul 1895; ei se mai formează și în placentă, ceea ce explică în parte concentrația crescută de e. în urină în timpul gravidității. E. mai apar, în cantități mici, în corpul galben precum și în glandele sexuale masculine. Din urina de femeie gravidă, Butenandt și, independent, Doisy au izolat în 1929 primul e. în stare pură, estrona. A urmat izolarea estriolului (Marrian, 1930) apoi a equilinei și equilenei (din urină de iapă însărcinată; A. Girard, 1932 — una dintre cele mai renumite aplicații ale reactivului Girard-Săndulescu T) și, în fine, caracterizarea compusului celui mai activ dintre hormonii e. umani, estradiolul (Doisy, 1936). Equilenina a fost primul e. (și primul steroid natural) pentru care s-a realizat sinteza totală (Bachmann, Cole, Wilds, 1939). În prezent se cunosc un mare număr de e. de sinteză sau semisinteză, cea mai mare activitate fiind înregistrată la 17 α-etinil-estradiol, în administrare orală. Din punct de vedere chimic, e. aparțin, în principal, clasei derivaților 1,3,5(10)-estratrienei. Ei conțin de regulă 18 atomi de carbon. În fig. 1 sînt redați principalii cinci hormoni e. naturali, urmați de cîțiva steroizi de sinteză cu acțiune similară.



Estratriene

Denumire	Substituenți la atomul de carbon nr. 3	6	7	8	16	17
Estronă	—OH	—	—	—	—	=O
Estradiol	—OH	—	—	—	—	—OH
Estrol	—OH	—	—	—	···OH	—OH
Equilină	—OH	—	Δ	—	—	=O
Equilenină	—OH	Δ	—	Δ	—	=O
17-α-etinil-estradiol	—OH	—	—	—	—	{—OH ·····C≡C
Estradiol-17-β-ciclopentil propionat	—OH	—	—	—	—	—OCO—$(CH_2)_2$—C_5H_9

Fig. 1. Estrogeni.

Între hormonii e. există relațiile metabolice redate în fig. 2.

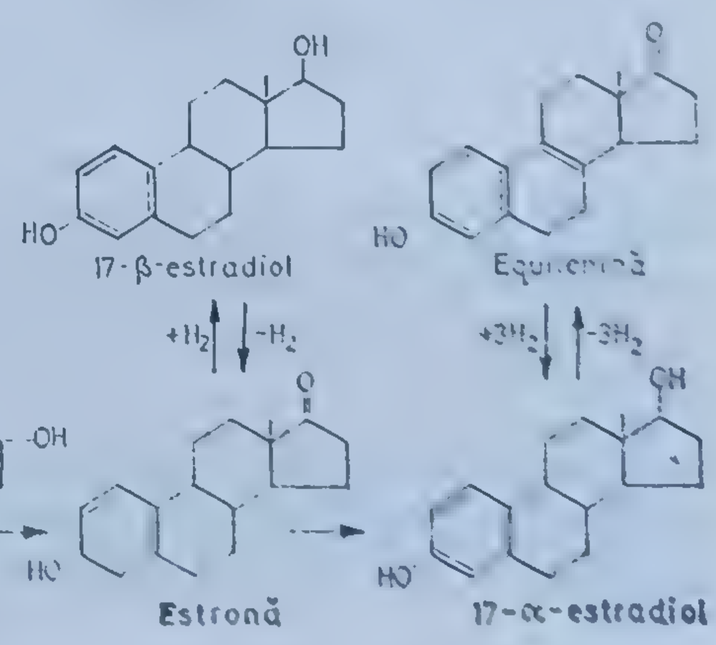


Fig. 2. Relații metabolice între hormonii estrogeni.

Biosinteza hormonilor e. are ca punct de plecare colesterolul (care se formează din acetilcoenzima A) și parcurge ca etape mai importante pregnenolonul și progesterona, ajungîndu-se la estronă, din care derivă apoi ceilalți hormoni. Mecanismul de acțiune al hormonilor e. se deosebește de cel al altor hormoni steroizi întrucît e., de exemplu estradiolul, pătrund în celulă nemodificați, acționînd asupra aparatului genetic celular. Ei stimulează sinteza unor proteine și enzime implicate în procesul de reproducere, cel mai probabil prin influențe exercitate la nivelul transcripției informației genetice. Pe lîngă e. naturali și de semisinteză cu nucleu steroidic se mai cunosc compuși cu acțiune similară derivînd în primul rînd de la naftalină și stilben (fig. 3).

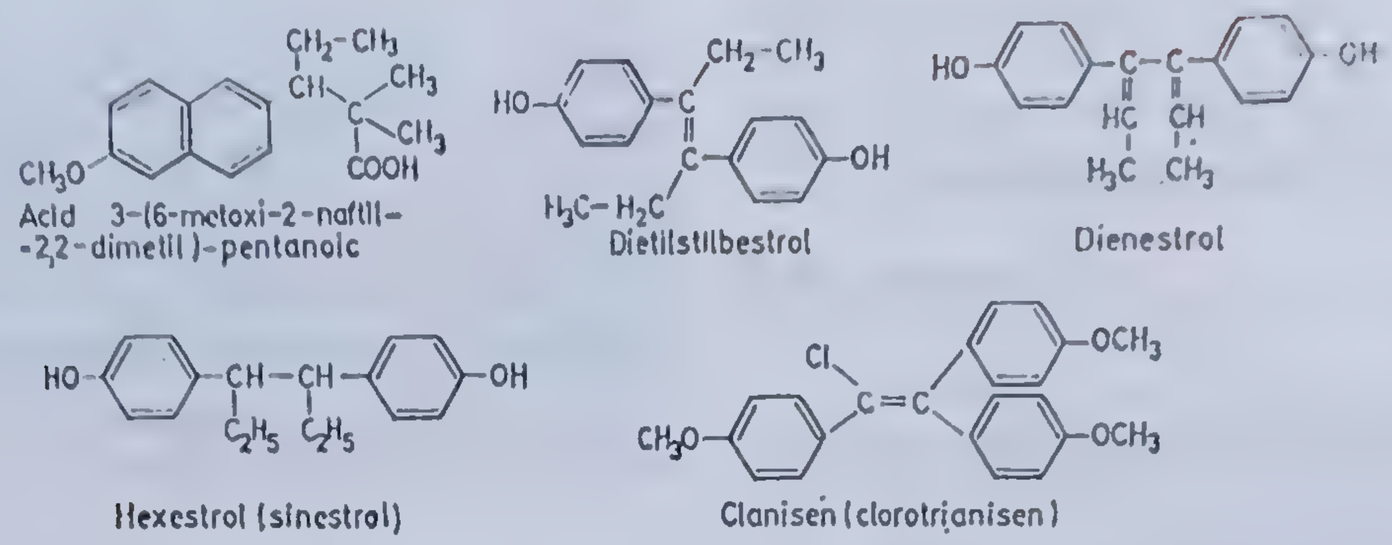
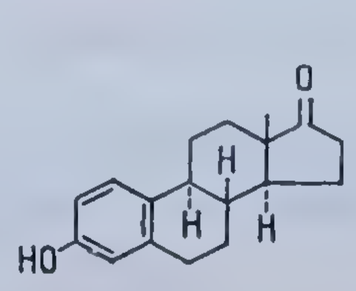


Fig. 3. Estrogeni de sinteză fără nucleu steroidic.

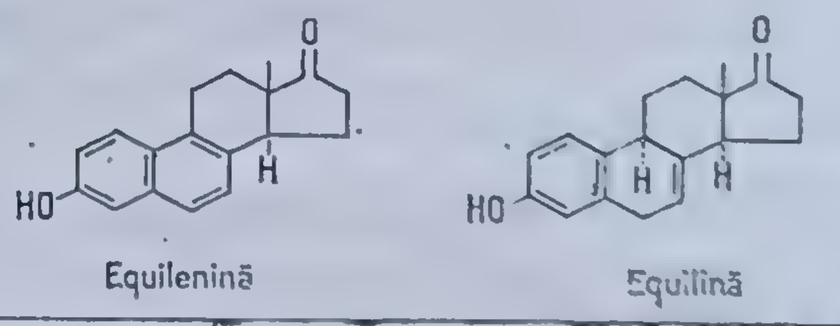
Etinilestradiolul şi clanisenul combat tulburările de lactaţie, hipogonadismul la femeie, dereglările de ciclu; fosfatul dietilstilbestrolului este activ în cancerul de prostată iar dienestrolul provoacă lactaţia animalelor domestice. La noi în ţară se realizează estradiol, undecilat de estradiol (estrolent), etinilestradiol, hexestrol diacetat (sintofolin şi ovestrol) precum şi clanisen; estradiolul se condiţionează şi în asociaţie cu testosterona (estrotest).

ESTRONĂ (3-hidroxi-17-ceto-1,3,5(10)-estratrien), $C_{18}H_{22}O_2$, masa mol. 270,37, cristale incolore din etanol, prezintă trei



forme polimorfe, cu p.t. 254, 256 şi 259°C, respectiv. Solubilă în etanol, acetonă, cloroform, moderat solubilă în eter, practic insolubilă în apă, solubilă în alcalii. Este unul dintre cei trei hormoni e. umani şi a fost primul dintre aceştia izolat în stare pură (Butenandt şi, simultan, Doisy, 1929) din urină de femeie gravidă. Considerată pînă de curînd, ca şi estriolul, drept un produs de degradare metabolică a estradiolului, hormonul cu cea mai mare activitate, estrona este privită acum drept substanţă de plecare în sintetizarea de către organism a celorlalţi hormoni e., sinteză ce are loc, în principal, în foliculii De Graaf ai ovarului. Estrona este unicul hormon steroid care încă se mai obţine şi din surse naturale (urină de iapă însărcinată în lunile 5—8). Sinteza parţială a estronei se realizează plecînd de la androstenolon (fig. 4) pe cel puţin două căi. Sinteza totală prezintă unele avantaje faţă de calea de semisinteză; a fost efectuată prima dată de Anner şi Miescher (1948), apoi, pe mai multe căi, de W. S. Johnson (între 1950 şi 1956) (fig. 5). Estrona reprezintă o importantă materie primă pentru semisinteza cîtorva e., în primul rînd a esterilor estradiolului şi a unor derivaţi 17-etinilaţi (fig. 6).

EQUILENINĂ, $C_{18}H_{18}O_2$, masa mol. 266,34, cristale aciculare din metanol, p.t. 258—9°C(desc.), a fost izolată, alături de equilină, din urina de iapă gravidă (A. Girard, 1932). Compus cu acţiune estrogenă, equilenina reprezintă primul produs natural din clasa steroidelor care a fost obţinut prin sinteză totală (Bachmann, Cole, Wilds, 1939). Biosinteza sa pleacă de la estronă şi parcurge stadiul de 17α-estradiol. Alături de estronă, estriol şi equilină, equilenina este prezentă în proporţie de cca 15% în aşa-numitele concentrate de e. conjugaţi, izolate din surse naturale şi utilizate în tratamentul tulburărilor de climacteriun.



ESTRADIOL (3,17-α-dihidroxi-1,3,5(10)-estratrien), $C_{18}H_{24}O_2$, masa mol. 272,39, cristale albe, stabile, p.t. 178°C, inso-

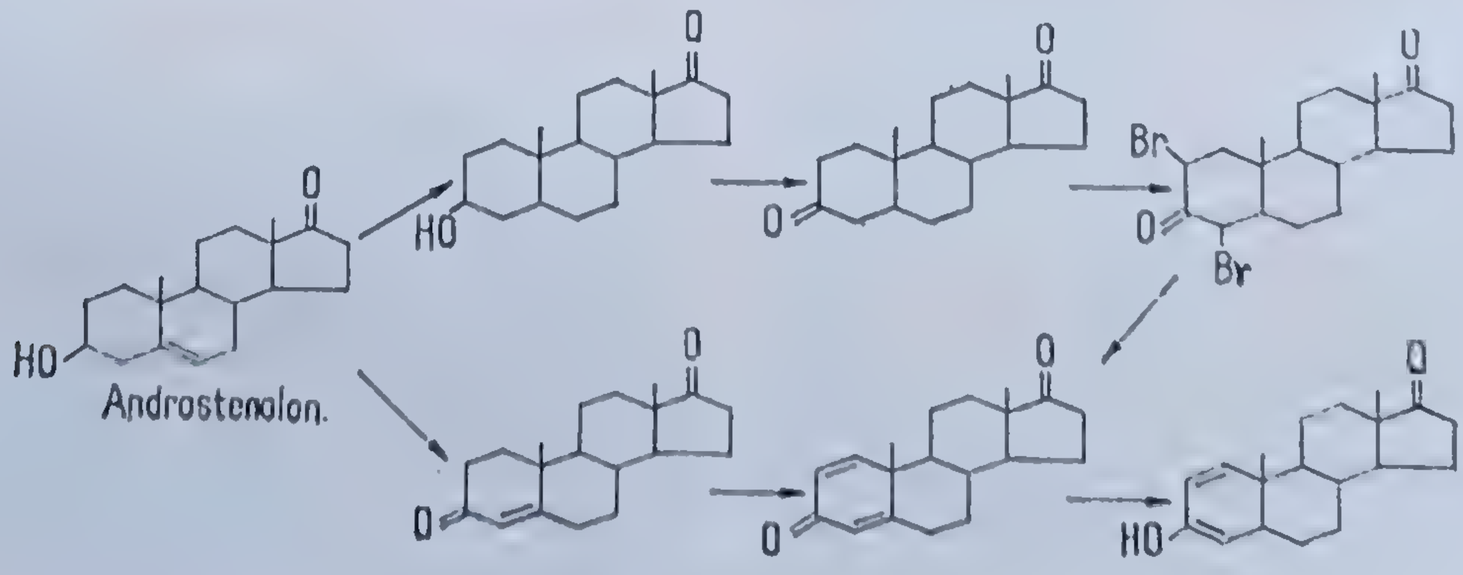


Fig. 4. Sinteza parţială a estronei.

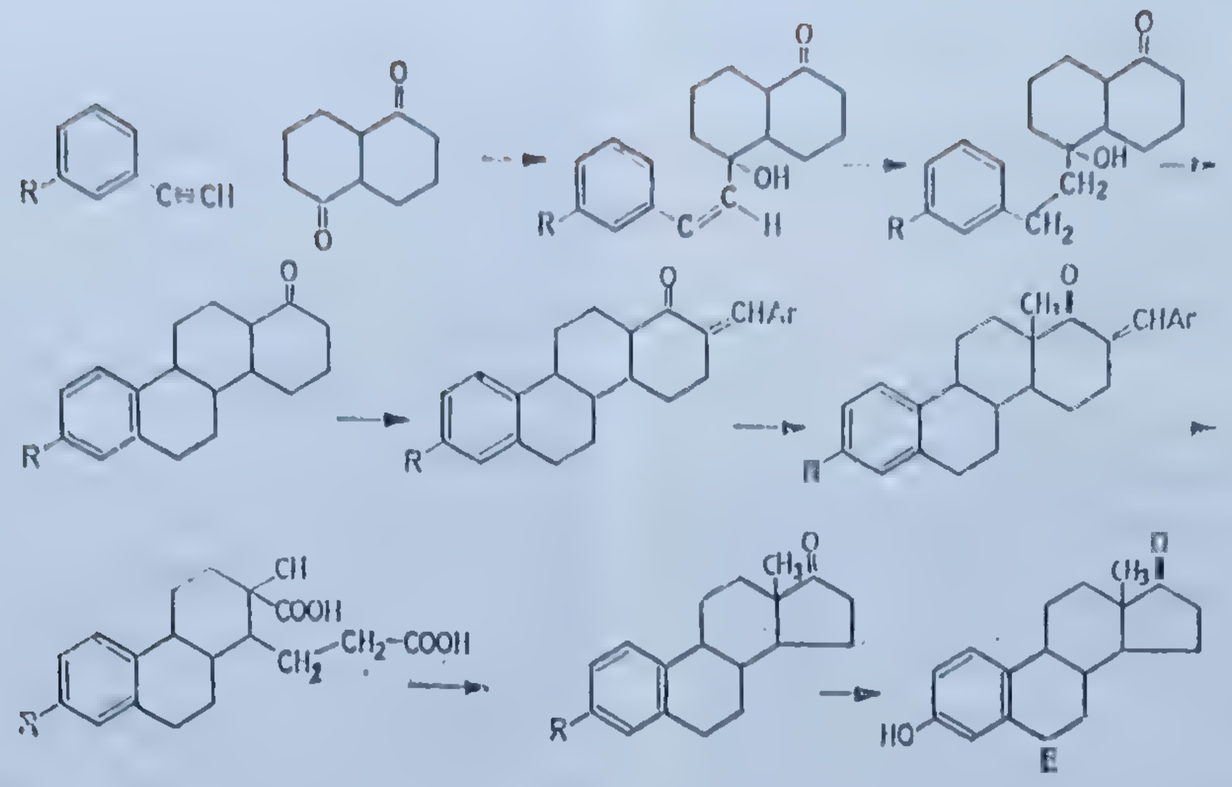


Fig. 5. Sinteza totală a estronei.

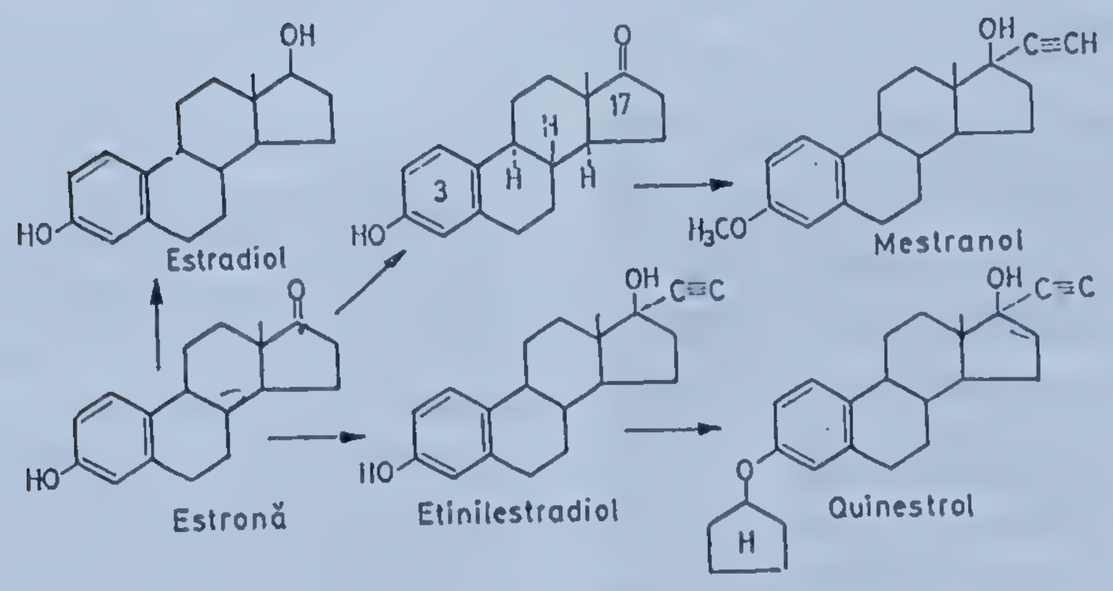
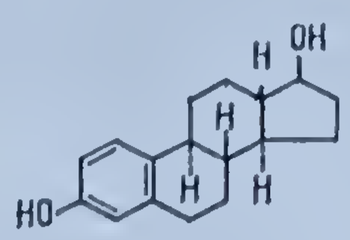


Fig. 6. Semisinteze de estrogeni plecînd de la estronă.

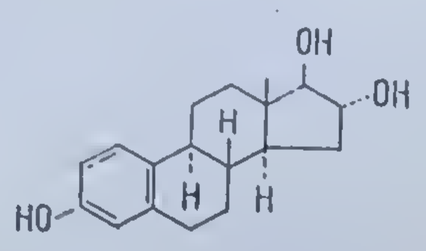
lubil în apă, solubil în etanol, acetonă, dioxan şi alcalii. Este cel mai activ dintre cei trei hormoni e. umani. A fost preparat mai întîi prin hidrogenare catalitică din estronă, apoi



izolat din ovare de scroafă (Doisy, 1930) şi, în final, identificat şi în urină umană, în care apare în mici cantităţi. Prin hidrogenarea estronei se obţin ambii epimeri 17-α şi 17-β ai estradiolului dar dacă se efectuează reducerea în mediu bazic sau cu $LiAlH_4$ se formează aproape numai epimerul α, identic cu hormonul natural şi a cărui activitate estrogenă este de cca 40 ori mai mare decît a 17α-e. Reducerea microbiologică a estronei racemice duce la un amestec de L-estronă şi D-estradiol, separabil prin metode chimice. O sinteză în zece etape a estradiolului elaborată de Inhoffen şi Zühlsdorff în 1940 pleacă de la acetatul de dehidroandrosteron, uşor de obţinut prin oxidarea colesterolului. La noi în ţară se produce estradiol soluţie uleioasă injectabilă precum şi 3-undecilatul de estradiol (estrolent). Favorizează dezvoltarea aparatului genital feminin, fiind indicat în amenoree, sterilitate, endometrită; se utilizează ca paleativ în cancerul de prostată. Esterii estradiolului au acţiune mai prelungită. În cantitate mare inhibă funcţiile hipofizare şi interferează cu procesul coagulării sanguine.

ESTRIOL (3,16 α, 17 β-trihidroxi-1,3,5 (10)-estratrien), $C_{18}H_{24}O_3$, masa mol. 288,39, cristale din etanol-acetat de etil, p.t. 283°C. Solubil în etanol, acetonă, piridină, moderat

solubil în eter, solubil în alcalii. Este unul dintre cei trei hormoni e. umani și a fost izolat de către Marrian în 1930 din urina de femeie gravidă, în care apare cuplat cu acidul glu-



curonic și depășește cu mult în concentrație estrona și estradiolul. Estriolul este sintetizat, în principal, în foliculii De Graaf ai ovarului, cel mai probabil din estronă, care constituie și materia primă a semisintezelor estriolului (Huffman și, independent, Butenandt, 1946—48). Acțiunea sa prezumptivă constă în moderarea efectelor proliferative ale celorlalți doi hormoni. Se utilizează drept așa-numit e. temperat în tulburările de climacterium, fiind eficient și la administrare orală.

ETALARE v. **COEFICIENT DE ETALARE**

ETALON v. **STANDARD**

ETALON ANALITIC v. **STANDARD ANALITIC**

ETALONARE v. **STANDARDIZARE**

ETAN, C_2H_6, al doilea termen, după metan, din seria omoloagă a hidrocarburilor saturate aciclice cu formula generală C_nH_{2n+2}. Masa mol. 28, gaz la temperatura obișnuită. Temperatura de fierbere: — 88,6°C; temperatura de topire: —183,2°C; temperatura critică: +32,28° C; presiunea critică: 48,8 bar; căldura de vaporizare: 5,024 kJ/mol la 25°C; căldura de ardere: 1428,787 kJ/mol; entalpia de formare: $\Delta H_0 = -84{,}724$ kJ/mol; entropia: $S° = 229{,}646$ kJ/grad. mol; energia liberă de formare: $\Delta G° = -32{,}908$ kJ/mol. Gazele naturale conțin în afară de metan, care este majoritar, cantități importante de e. și omologi superiori pînă la C_5. În tabelul 1 se prezintă compoziția unor gaze naturale din diferite zăcăminte. În afară de gazele naturale, o sursă importantă de e. o constituie gazele ce însoțesc țițeiul, așa numite gaze „asociate". În literatura de specialitate, prin denumirea improprie de gaz „uscat" (*dry gas*) se înțelege un gaz cu conținut scăzut de alte hidrocarburi în afară de metan, iar prin gaz „umed" (*wet gas*) — un gaz ce conține multe hidrocarburi superioare. E. rezultă ca produs secundar la piroliza hidrocarburilor superioare. Gazele de pirolizâ conțin, în funcție de materia primă supusă pirolizei, 3—4% e. După separarea lui de etenă prin fracționare (temperatura de fierbere a etenei —103,71°C față de —88,6°C, e.) el este recirculat și supus pirolizei într-un cuptor separat în vederea creșterii randamentului în etenă. O metodă de obținere a e. este hidrogenarea etenei sau a acetilenei în prezență de catalizatori de Pd. Această metodă se utilizează industrial pentru conversia acetilenei din gazele de piroliză prin hidrogenare selectivă. Acetilena este convertită la etenă și, concomitent, o parte din etenă se saturează la e. Fluxul e.-etenă, după purificare de acetilenă, este supus fracționării. Pe cale sintetică se poate obține, alături de alte hidrocarburi, prin hidrogenarea cărbunilor la 450—475°C și 200—300 at (procedeul Bergius de producere a benzinei sintetice). Pentru scopuri de laborator se obține din: a) compuși organometalici care se descompun în prezența apei (Frankland, 1849); b) reacția halogenurilor de metil cu sodiu metalic (Wurtz, 1865); c) electroliza acetaților de metale alcaline. E. se găsește și în gazele de rafinărie provenite de la cracare catalitică și reformare. Din aceste gaze el se separă în instalații de fracționare a gazelor împreună cu hidrogenul și metanul, fiind utilizat drept combustibil. O recuperare a lui în scopul chimizării este însă posibilă folosind aceleași tehnici ca și în cazul gazelor naturale. În vederea recuperării e. și hidrocarburilor superioare din gazele naturale, acestea trebuie purificate de impuritățile pe care le conțin (apă, CO_2, H_2S). În fig. 1 se prezintă o schemă de prelucrare a gazelor

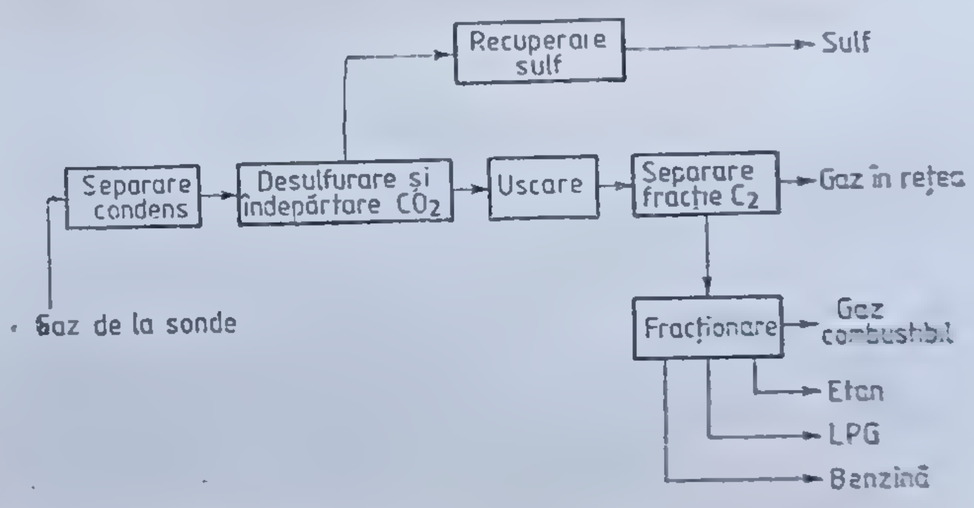


Fig. 1. Schema de prelucrare a gazelor naturale.

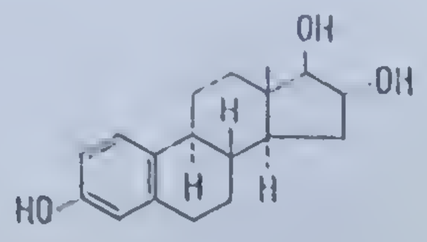
Tabelul 1

Compoziția unor gaze naturale (% vol.)

Zăcământ	Metan	Etan	Propan	Butan	Pentan	CO_2	Azot	H_2S
Lacq (Franța)	69,3	3,0	0,9	0,6	0,8	9,3	0,2	15,8
Sărmaș (RSR)	99,2	—	—	—	—	—	0,8	—
Ucraina (URSS)	94,8	2,7	0,8	0,4	0,3	0,2	0,8	—
Laketon (SUA)	85,9	5,8	3,3	1,6	1,0	0,2	2,1	—
Waterton (Canada)	73,0	4,0	—	3,0	—	4,0	1,0	15,0
Shedgum (Arabia Saudită)	65,3	20,8	7,8	2,6	0,9	10,1	—	1,6
Sarajeh (Iran)	81,4	11,0	3,4	0,5	0,2	2,1	—	0,2
Rumeila (Irak)	75,0	13,7	6,0	0,9	0,8	2,0	1,0	—
Burgan (Kuweit)	78,2	12,6	5,1	0,6	0,8	1,6	—	0,1
Murban (Abu Dhabi)	70,4	8,1	0,9	1,7	1,0	4,4	0,2	1,7

naturale. Gazele de sondă având presiuni cuprinse între 80 și 300 at, în funcție de zăcământ, sînt supuse mai întîi unei operații de îndepărtare a apei și hidrocarburilor superioare lichide pe cale mecanică. Se face apoi o desulfurare a gazelor cu recuperarea sulfului și îndepărtarea CO_2 din gaze prin spălare regenerativă cu etanolamină. După uscare pe alumină sau sită moleculare pentru îndepărtarea umidității

solubil în eter, solubil în alcalii. Este unul dintre cei trei hormoni e. umani și a fost izolat de către Marrian în 1930 din urina de femeie gravidă, în care apare cuplat cu acidul glu-



curonic și depășește cu mult în concentrație estrona și estradiolul. Estriolul este sintetizat, în principal, în foliculii De Graaf ai ovarului, cel mai probabil din estronă, care constituie și materia primă a semisintezelor estriolului (Huffman și, independent, Butenandt, 1946—48). Acțiunea sa prezumptivă constă în moderarea efectelor proliferative ale celorlalți doi hormoni. Se utilizează drept așa-numit e. temperat în tulburările de climacterium, fiind eficient și la administrare orală.

ETALARE v. COEFICIENT DE ETALARE

ETALON v. STANDARD

ETALON ANALITIC v. STANDARD ANALITIC

ETALONARE v. STANDARDIZARE

ETAN, C_2H_6, al doilea termen, după metan, din seria omoloagă a hidrocarburilor saturate aciclice cu formula generală C_nH_{2n+2}. Masa mol. 28, gaz la temperatura obișnuită. Temperatura de fierbere: — 88,6°C; temperatura de topire: —183,2°C; temperatura critică: +32,28° C; presiunea critică: 48,8 bar; căldura de vaporizare: 5,024 kJ/mol la 25°C; căldura de ardere: 1428,787 kJ/mol; entalpia de formare: $\Delta H_0 = -84{,}724$ kJ/mol; entropia: $S° = 229{,}646$ kJ/grad. mol; energia liberă de formare: $\Delta G° = -32{,}908$ kJ/mol. Gazele naturale conțin în afară de metan, care este majoritar, cantități importante de e. și omologi superiori pînă la C_5. În tabelul 1 se prezintă compoziția unor gaze naturale din diferite zăcăminte. În afară de gazele naturale, o sursă importantă de e. o constituie gazele ce însoțesc țițeiul, așa numite gaze „asociate". În literatura de specialitate, prin denumirea improprie de gaz „uscat" (*dry gas*) se înțelege un gaz cu conținut scăzut de alte hidrocarburi în afară de metan, iar prin gaz „umed" (*wet gas*) — un gaz ce conține multe hidrocarburi superioare. E. rezultă ca produs secundar la piroliza hidrocarburilor superioare. Gazele de piroliză conțin, în funcție de materia primă supusă pirolizei, 3—4% e. După separarea lui de etenă prin fracționare (temperatura de fierbere a etenei —103,71°C față de —88,6°C, e.) el este recirculat și supus pirolizei într-un cuptor separat în vederea creșterii randamentului în etenă. O metodă de obținere a e. este hidrogenarea etenei sau a acetilenei în prezență de catalizatori de Pd. Această metodă se utilizează industrial pentru conversia acetilenei din gazele de piroliză prin hidrogenare selectivă. Acetilena este convertită la etenă și, concomitent, o parte din etenă se saturează la e. Fluxul e.-etenă, după purificare de acetilenă, este supus fracționării. Pe cale sintetică se poate obține, alături de alte hidrocarburi, prin hidrogenarea cărbunilor la 450—475°C și 200—300 at (procedeul Bergius de producere a benzinei sintetice). Pentru scopuri de laborator se obține din: a) compuși organometalici care se descompun în prezența apei (Frankland, 1849); b) reacția halogenurilor de metil cu sodiu metalic (Wurtz, 1865); c) electroliza acetaților de metale alcaline. E. se găsește și în gazele de rafinărie provenite de la cracare catalitică și reformare. Din aceste gaze el se separă în instalații de fracționare a gazelor împreună cu hidrogenul și metanul, fiind utilizat drept combustibil. O recuperare a lui în scopul chimizării este însă posibilă folosind aceleași tehnici ca și în cazul gazelor naturale. În vederea recuperării e. și hidrocarburilor superioare din gazele naturale, acestea trebuie purificate de impuritățile pe care le conțin (apă, CO_2, H_2S). În fig. 1 se prezintă o schemă de prelucrare a gazelor naturale. Gazele de sondă având presiuni cuprinse între 80 și 300 at, în funcție de zăcământ, sînt supuse mai întîi unei operații de îndepărtare a apei și hidrocarburilor superioare lichide pe cale mecanică. Se face apoi o desulfurare a gazelor cu recuperarea sulfului și îndepărtarea CO_2 din gaze prin spălare regenerativă cu etanolamină. După uscare pe alumină sau site moleculare pentru îndepărtarea umidității

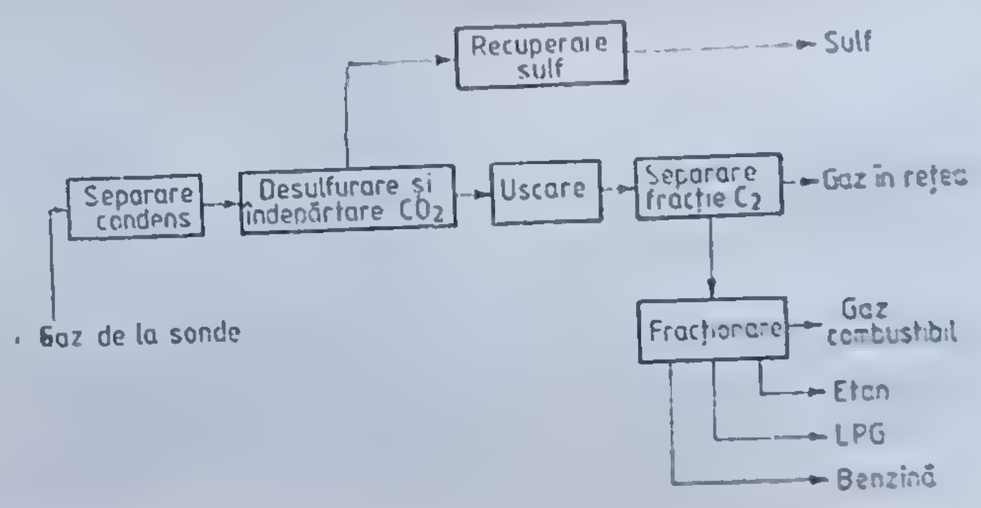


Fig. 1. Schema de prelucrare a gazelor naturale.

Tabelul 1

Compoziția unor gaze naturale (% vol.)

Zăcământ	Metan	Etan	Propan	Butan	Pentan	CO_2	Azot	H_2S
Lacq (Franța)	69,3	3,0	0,9	0,6	0,8	9,3	0,2	15,8
Sărmaș (RSR)	99,2	—	—	—	—	—	0,8	—
Ucraina (URSS)	94,8	2,7	0,8	0,4	0,3	0,2	0,8	—
Laketon (SUA)	85,0	5,8	3,3	1,6	1,0	0,2	2,1	—
Waterton (Canada)	73,0	4,0	—	3,0	—	4,0	1,0	15,0
Shedgum (Arabia Saudită)	65,3	20,8	7,8	2,6	0,9	10,1	—	1,6
Sarajeh (Iran)	81,4	11,9	3,4	0,5	0,2	2,1	—	0,2
Rumeila (Irak)	75,0	13,7	6,0	0,9	0,8	2,0	1,0	—
Burgan (Kuweit)	78,2	12,0	5,1	0,6	0,8	1,6	—	0,1
Murban (Abu Dhabi)	76,4	8,1	0,9	1,7	1,0	4,4	0,2	1,7

conținute, se separă din gaze e. și hidrocarburile superioare (fracția C_{3+}). Această fracție se prelucrează apoi într-un „tren" de fracționare, obținîndu-se: gaz combustibil, e., gaze petroliere lichefiate (LPG) și benzină. Pentru recuperarea etanului și hidrocarburilor superioare din gazele naturale se utilizează tehnici cum ar fi: condensare parțială la temperaturi scăzute, absorbție sau adsorbție. Alegerea procedeului de recuperare este funcție de debitul de gaze, presiunea și compoziția gazului, randamentul de recuperare a C_2, presiunea gazului după recuperarea fracției C_{3+}, consumul de energie, costuri etc. Cel mai simplu procedeu este condensarea parțială, în care gazul este răcit pînă la temperaturi la care componentele cu temperatură de fierbere mai ridicată condensează. Pentru răcire se utilizează propan ca agent frigorific. Ciclurile frigorifice sînt în cascadă, condensarea e. făcîndu-se prin răcire cu propan lichid care se evaporă, iar condensarea propanului — cu apă. Se obțin randamente în e. de peste 70 %. Gazul trebuie uscat în prealabil, întrucît, la temperaturile scăzute la care are loc separarea, apa ar forma hidrați solizi care ar înfunda instalația. Din aceleași motive trebuie îndepărtat și CO_2 care se solidifică la temperaturi scăzute. În fig. 2 se prezintă schema unei

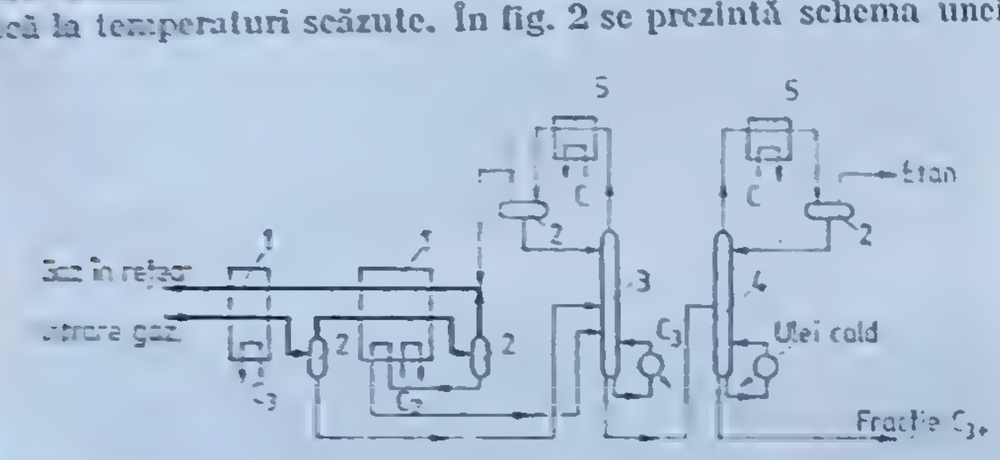


Fig. 2. Procedeul de separare a etanului prin condensare parțială cu frig exterior:
1 — schimbătoare de căldură cu plăci; 2 — separator de faze; 3 — coloană de demetanare; 4 — coloană de deetanare; 5 — condensator cu plăci.

astfel de instalații. Condensatul ce se obține prin răcire este stabilizat într-o coloană de demetanare. Metanul separat la vîrful coloanei este reintrodus în gaze. Produsul din bază care reprezintă fracția C_{2+} este supus operației de deetanare într-o coloană obținîndu-se pe vîrf e., iar în baza coloanei — fracția C_{3+}, care se separă în continuare în componente: propan, butan, benzină. Acest procedeu de recuperare a e. este economic mai ales în cazul unor cantități mari și la conținuturi de e. în gaze > 3%. O alternativă a procedeului de condensare parțială este procedeul cu turboexpandor (fig. 3). Răcirea gazului nu se realizează în acest caz cu aport de frig din exterior (ciclu frigorific de C_2 și C_3), ci pe baza destinderii gazului, utilizînd efectul Joule-Thomson. În instalațiile de capacitate mică, temperaturi scăzute se obțin prin destinderea izentalpică a gazului (reducerea presiunii printr-un ventil). La instalațiile de mare capacitate, destinderea gazului se poate face într-o turbină cu efectuare de lucru mecanic (destindere izentropică), în care caz se obțin temperaturi mai coborîte. Acest procedeu este deosebit de atractiv atunci cînd presiunea gazului este mult mai ridicată decît presiunea rețelei de consum. El este economic

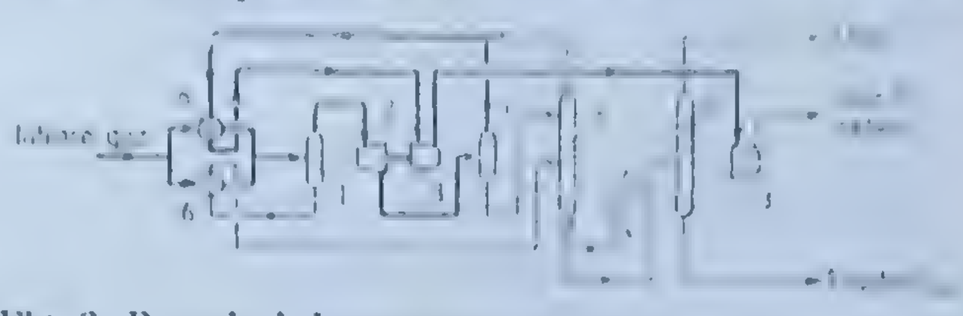


Fig. 3. Procedeul de separare a etanului cu turboexpandor:
1 — separator de faze; 2 — turboexpandor; 3 — compresor; 4 — coloană de demetanare; 5 — coloană de deetanare; 6 — schimbător de căldură.

însă și cînd diferența de presiune între intrarea și ieșirea gazului este mică. Caracteristic pentru acest procedeu este faptul că turbina de expansie este cuplată pe același ax cu un compresor, care utilizează lucrul mecanic obținut prin destindere în scopul recomprimării gazului la presiunea rețelei de consum sau apropiată de aceasta. Cîteva instalații de recuperare a fracției C_{3+} din gazele asociate de schelă din RSR utilizează procedeul cu turboexpandor. Recuperarea e. din gazele naturale se poate face și prin absorbție în solvenți. Drept absorbanți se folosesc fracții petroliere lichide. Capacitatea de absorbție a absorbantului crește cu scăderea temperaturii. De aceea, pentru a mări gradul de recuperare, se preferă ca absorbția să se facă la temperaturi scăzute utilizînd răcire cu propan. La temperaturi scăzute nu se poate utiliza însă drept agent de absorbție decît o fracție petrolieră ușoară (C_6, C_7), cu viscozitate scăzută, pentru a se putea realiza schimbul de căldură și de masă. Această fracție denumită „ulei ușor" are însă presiune de vapori ridicată, ceea ce face ca pierderile de absorbant prin antrenare cu gazul să fie mari. În scopul recuperării uleiului ușor antrenat se folosește încă o absorbție, la temperatură mai ridicată, în care absorbantul este o fracțiune petrolieră mai grea (M = = 180), denumită „ulei greu". În fig. 4 se arată schema simplificată a acestui procedeu. Absorbția, ca și condensarea parțială, nefiind complet selectivă, odată cu hidrocarburile C_{3+} se absorb și anumite cantități de metan. Din „uleiul ușor", îmbogățit în hidrocarburi superioare metanului, de la baza coloanei de absorbție, se îndepărtează mai întîi, prin încălzire, metanul dizolvat, iar apoi într-o altă coloană de stripare—hidrocarburile C_{2+}. Stripara se poate face în trepte astfel încît să fie îndepărtat întîi e., apoi C_2 și mai grele. Metanul separat se utilizează local drept combustibil sau este comprimat la presiunea rețelei de gaz. Acest procedeu, folosit pe scară largă în trecut, are avantajul că nu reclamă refrigerație cu e., ci numai cu propan. Costurile de operare sînt însă mai ridicate decît în cazul condensării parțiale. Tehnica adsorbției pe cărbune activ este folosită de multă vreme pentru recuperarea gazolinei (fracție C_{3+}) din gazele de schelă. Prin utilizarea drept adsorbant a unor site moleculare acest procedeu poate fi aplicat în scopul recuperării și a e. conținut în gaze. Schema simplificată a acestui procedeu este arătată în fig. 5. Unul din adsorbere este în funcțiune,

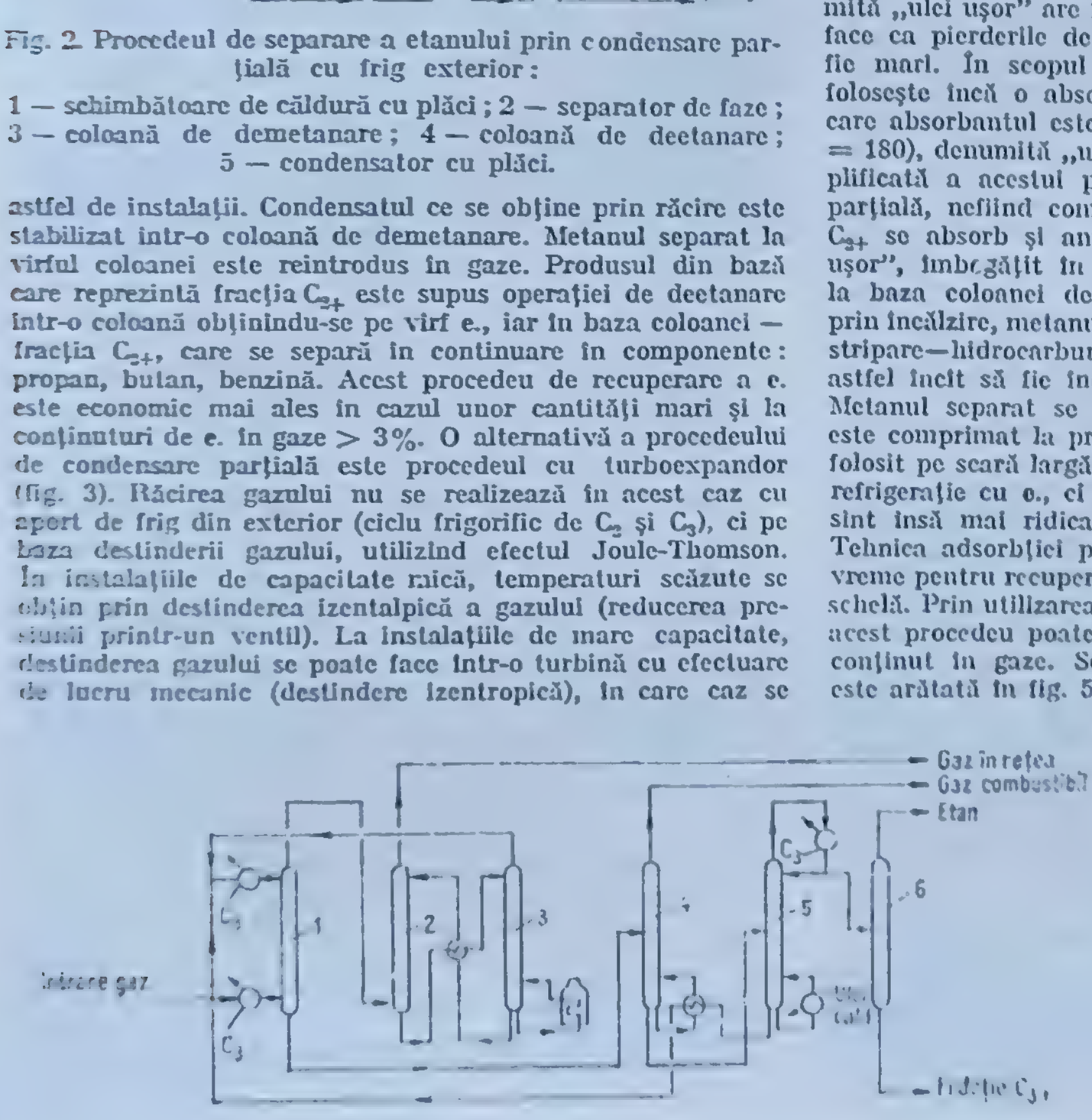


Fig. 4. Procedeul de separare a etanului prin absorbție:
1 — absorber cu „ulei ușor"; 2 — absorber cu „ulei greu"; 3 — coloană de regenerare „ulei greu"; 4 — coloană de demetanare; 5 — coloană de regenerare „ulei ușor"; 6 — coloană de deetanare.

conținute, se separă din gaze e. și hidrocarburile superioare (fracția C_{2+}). Această fracție se prelucrează apoi într-un „tren" de fracționare, obținîndu-se: gaz combustibil, e., gaze petroliere lichefiate (LPG) și benzină. Pentru recuperarea etanului și hidrocarburilor superioare din gazele naturale se utilizează tehnici cum ar fi: condensare parțială la temperaturi scăzute, absorbție sau adsorbție. Alegerea procedeului de recuperare este funcție de debitul de gaze, presiunea și compoziția gazului, randamentul de recuperare a C_2, presiunea gazului după recuperarea fracției C_{2+}, consumul de energie, costuri etc. Cel mai simplu procedeu este condensarea parțială, în care gazul este răcit pînă la temperaturi la care componentele cu temperatură de fierbere mai ridicată condensează. Pentru răcire se utilizează propan ca agent frigorific. Ciclurile frigorifice sînt în cascadă, condensarea e. făcîndu-se prin răcire cu propan lichid care se evaporă, iar condensarea propanului — cu apă. Se obțin randamente în e. de peste 70 %. Gazul trebuie uscat în prealabil, întrucît, la temperaturile scăzute la care are loc separarea, apa ar forma hidrați solizi care ar înfunda instalația. Din aceleași motive trebuie îndepărtat și CO_2 care se solidifică la temperaturi scăzute. În fig. 2 se prezintă schema unei

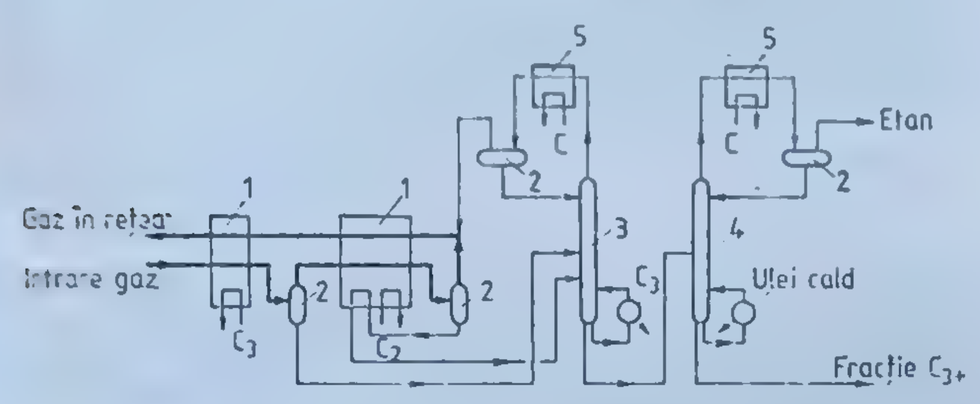


Fig. 2. Procedeul de separare a etanului prin condensare parțială cu frig exterior:
1 — schimbătoare de căldură cu plăci; 2 — separator de faze; 3 — coloană de demetanare; 4 — coloană de deetanare; 5 — condensator cu plăci.

astfel de instalații. Condensatul ce se obține prin răcire este stabilizat într-o coloană de demetanare. Metanul separat la vîrful coloanei este reintrodus în gaze. Produsul din bază care reprezintă fracția C_{2+} este supus operației de deetanare într-o coloană obținîndu-se pe vîrf e., iar în baza coloanei — fracția C_{3+}, care se separă în continuare în componente: propan, butan, benzină. Acest procedeu de recuperare a e. este economic mai ales în cazul unor cantități mari și la conținuturi de e. în gaze > 3%. O alternativă a procedeului de condensare parțială este procedeul cu turboexpandor (fig. 3). Răcirea gazului nu se realizează în acest caz cu aport de frig din exterior (ciclu frigorific de C_2 și C_3), ci pe baza destinderii gazului, utilizînd efectul Joule-Thomson. În instalațiile de capacitate mică, temperaturi scăzute se obțin prin destinderea izentalpică a gazului (reducerea presiunii printr-un ventil). La instalațiile de mare capacitate, destinderea gazului se poate face într-o turbină cu efectuare de lucru mecanic (destindere izentropică), în care caz se obțin temperaturi mai coborîte. Acest procedeu este deosebit de atractiv atunci cînd presiunea gazului este mult mai ridicată decît presiunea rețelei de consum. El este economic

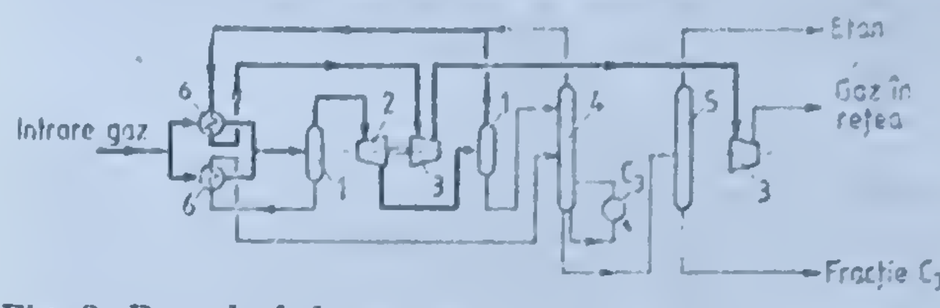


Fig. 3. Procedeul de separare a etanului cu turboexpandor:
1 — separator de faze; 2 — turboexpandor; 3 — compresor; 4 — coloană de demetanare; 5 — coloană de deetanare; 6 — schimbător de căldură.

însă și cînd diferența de presiune între intrarea și ieșirea gazului este mică. Caracteristic pentru acest procedeu este faptul că turbina de expansie este cuplată pe același ax cu un compresor, care utilizează lucrul mecanic obținut prin destindere în scopul recomprimării gazului la presiunea rețelei de consum sau apropiată de aceasta. Cîteva instalații de recuperare a fracției C_{2+} din gazele asociate de schelă din RSR utilizează procedeul cu turboexpandor. Recuperarea e. din gazele naturale se poate face și prin absorbție în solvenți. Drept absorbanți se folosesc fracții petroliere lichide. Capacitatea de absorbție a absorbantului crește cu scăderea temperaturii. De aceea, pentru a mări gradul de recuperare, se preferă ca absorbția să se facă la temperaturi scăzute utilizînd răcire cu propan. La temperaturi scăzute nu se poate utiliza însă drept agent de absorbție decît o fracție petrolieră ușoară (C_6, C_7), cu viscozitate scăzută, pentru a se putea realiza schimbul de căldură și de masă. Această fracție denumită „ulei ușor" are însă presiune de vapori ridicată, ceea ce face ca pierderile de absorbant prin antrenare cu gazul să fie mari. În scopul recuperării uleiului ușor antrenat se folosește încă o absorbție, la temperatură mai ridicată, în care absorbantul este o fracțiune petrolieră mai grea (M = = 180), denumită „ulei greu". În fig. 4 se arată schema simplificată a acestui procedeu. Absorbția, ca și condensarea parțială, nefiind complet selectivă, odată cu hidrocarburile C_{2+} se absorb și anumite cantități de metan. Din „uleiul ușor", îmbogățit în hidrocarburi superioare metanului, de la baza coloanei de absorbție, se îndepărtează mai întîi, prin încălzire, metanul dizolvat, iar apoi într-o altă coloană de stripare — hidrocarburile C_{2+}. Stripareа se poate face în trepte astfel încît să fie îndepărtat întîi e., apoi C_3 și mai grele. Metanul separat se utilizează local drept combustibil sau este comprimat la presiunea rețelei de gaz. Acest procedeu, folosit pe scară largă în trecut, are avantajul că nu reclamă refrigerație cu e., ci numai cu propan. Costurile de operare sînt însă mai ridicate decît în cazul condensării parțiale. Tehnica adsorbției pe cărbune activ este folosită de multă vreme pentru recuperarea gazolinei (fracție C_{3+}) din gazele de schelă. Prin utilizarea drept adsorbant a unor site moleculare acest procedeu poate fi aplicat în scopul recuperării și a e. conținut în gaze. Schema simplificată a acestui procedeu este arătată în fig. 5. Unul din adsorbere este în funcțiune,

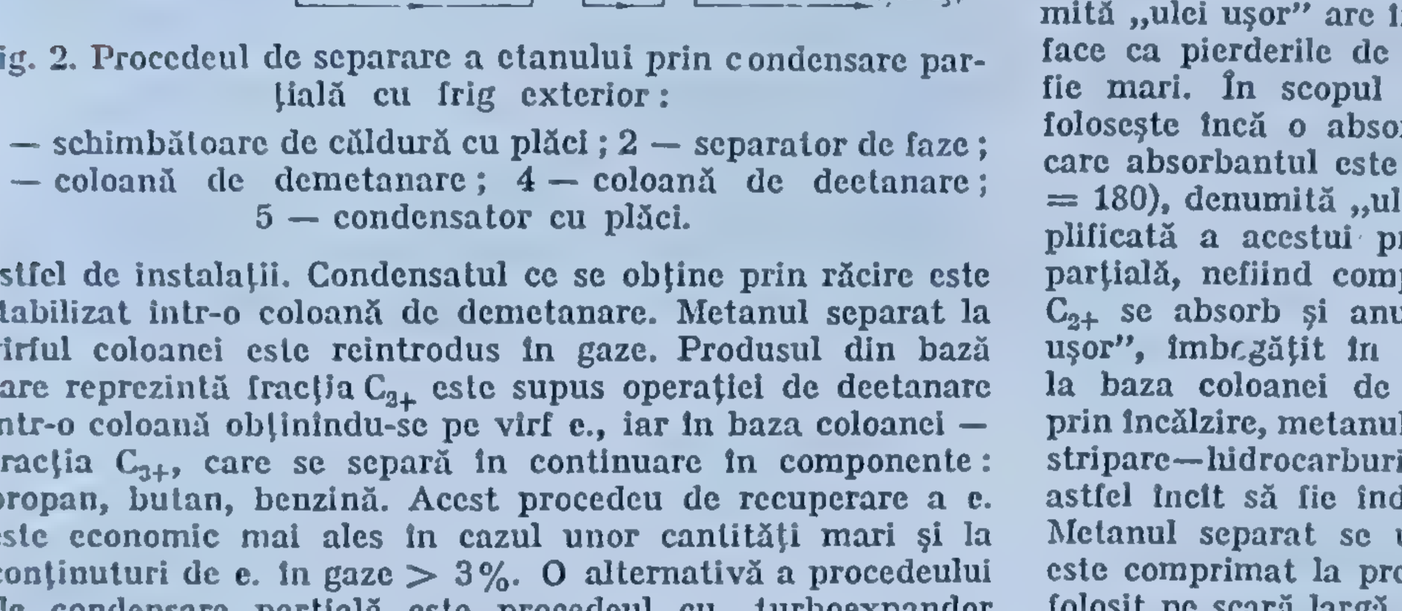


Fig. 4. Procedeul de separare a etanului prin absorbție:
1 — absorber cu „ulei ușor"; 2 — absorber cu „ulei greu"; 3 — coloană de regenerare „ulei greu"; 4 — coloană de demetanare; 5 — coloană de regenerare „ulei ușor"; 6 — coloană de deetanare.

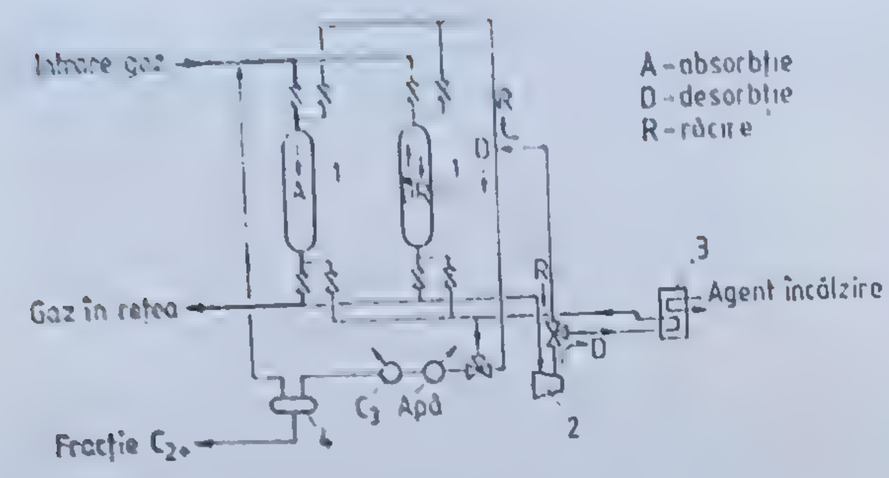


Fig. 5. Procedeul de separare a etanului prin adsorbție: 1 — adsorber; 2 — suflantă de reciclu; 3 — încălzitor; 4 — vas separator.

celălalt în regenerare. Pentru regenerare se folosește o parte din gaz, după adsorbție, care este trimis cu suflanta de reciclu printr-un încălzitor și apoi în adsorber pe jos. Hidrocarburile C_{2+} desorbite de gazul de regenerare din masa adsorbantă condensează în urma răcirii gazului cu propan lichid din ciclul frigorific, iar metanul necondensat reintră în gazul de alimentare. După desorbție se face răcirea masei adsorbante tot cu gaz, neîncălzit și cu circulație inversă de sus în jos. Acest procedeu se folosește în instalații de capacitate mică și în cazul gazelor cu conținut scăzut de hidrocarburi C_{2+}. Deși multă vreme s-a considerat că hidrocarburile parafinice din care face parte e. sînt foarte puțin reactive (*parum affinis* — puțin înrudit), cercetările recente au arătat că e. ia parte ușor la reacții cu atomi și radicali liberi. Astfel, la oxidarea e. cu aer, la 280°C și 100 at, se obține un amestec de metanol, etanol și acetaldehidă, alături de cantități mici de acid acetic. Cu clorul și bromul e. dă produși de substituție. Clorurarea e. la monocloretan poate fi realizată termic, catalitic sau fotochimic după reacția: $C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$. Clorurarea termică se realizează la 400...500 °C. Se obțin randamente în monocloretan de circa 78 %, lucrîndu-se cu raport molar e./clor de 5/1. Monocloretanul se folosește la obținerea tetraetilplumbului, a etilcelulozei și ca intermediar în sinteza unor erbicide. Prin oxiclorurarea e. la 350...450°C, folosind clorură de cupru drept catalizator, se obține clorură de vinil conform reacției globale: $CH_3-CH_3 + HCl + O_2 \rightarrow CH_2=CHCl + 2\,H_2O$. Acest proces are dezavantajul unor conversii și selectivități scăzute. În ultima vreme a fost propus un nou proces („transcat") în care o serie de reacții de clorurare, oxiclorurare și dehidroclorurare sînt integrate și bilanțate termic într-un sistem de reacție care folosește o circulație de săruri topite (clorură de potasiu, clorură cuproasă și clorură cuprică). Prin același procedeu puțin modificat se pot obține și tricloroetilenă ($ClHC=CCl_2$) și percloroetilenă ($Cl_2C=CCl_2$), folosite ca agenți de spălare. Cu acidul azotic la temperaturi înalte e. dă nitroderivați. Aceste procedee care nu au reușit încă să devină competitive demonstrează căutările ce se fac continuu pe plan mondial în vederea înlocuirii în multe sinteze chimice a etenei, mai scumpe, cu e., prețul e. fiind de circa 2 ori mai scăzut față de cel al etenei. Utilizarea e. drept combustibil tinde să devină o problemă a trecutului. Cea mai importantă utilizare a e. este însă descompunerea lui termică în prezență de abur (*piroliză*) la temperaturi de 850...860°C. Se produc în principal reacții de dehidrogenare cu formare de etenă și hidrogen și reacții secundare de rupere a legăturii C—C cu formare de metan. Se obțin conversii ale e. de 60 % la o trecere și randamente în etenă de circa 80 %. Reacția de piroliză a e. se realizează în reactoare tip cuptor tubular în care e. este încălzit în țevi la temperatura de reacție prin ardere de combustibil în exteriorul țevilor. Timpul de staționare în cuptor este de 0,8...1,2 s. În SUA circa 60 % din etenă se obține prin piroliza e. și propanului recuperate din gazul natural. În RSR ponderea fracției C_{2+} ca materie primă pentru piroliză reprezintă circa 25 % din producția de etenă. Cuptoare de piroliză a e. recirculat există în toate instalațiile de piroliză a fracțiunilor petroliere lichide. Avantajul folosirii e. în locul benzinei pentru producerea etenei constă în faptul că instalația este mult mai simplă, cantitatea de produse secundare fiind mult redusă. E. se poate depozita în stare gazoasă în gazometre, iar în stare lichefiată în rezervoare criogenice la −88°C și presiune atmosferică sau, subteran, în caverne de sare. Depozitele subterane prezintă avantajul că nu ocupă suprafețe mari de teren și sînt foarte sigure din punctul de vedere al pericolului de incendii și explozii. Capacitatea lor de depozitare poate depăși 100 000 t e. E. este un gaz inflamabil. Limitele de explozie sînt 5 pînă la 15 % vol în aer. Temperatura de aprindere este de 515 °C. Scăpările de e. lichid dintr-un rezervor sub presiune pot fi însă detectate, întrucît, la depresurizarea acestuia, temperatura scade mult sub 0°C, ceea ce face ca umiditatea atmosferică să înghețe și să apară un nor albicios și gheață în jurul locului unde s-a produs neetanșeitatea.

Bibl.: Rosenzweig, M. D., *Chem. Eng.*, **77**, ian. 12, 1970, p. 74/76; Klehm, J. J., Singletary, J. E., *Hydr. Proc.* 53, 8, 1974, p. 89/92; *Informations Chimie*, 140, ian. 1975, p. 55/63; Măcriș, V., *Separarea gazelor de la piroliza hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1981.

ETANBUTOL, 2, 2′ - (etilendiimină) di-1-butanol, $H_5C_2-\underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{CH}}-NH-CH_2-CH_2-NH-\underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{CH}}-C_2H_5$, substanță cu acțiune tuberculostatică, aparținînd seriei alifatice. Denumirea comercială: etambutol, niambutol. Substanța prezintă activitate optică. Dintre izomeri, izomerul (+) are activitatea biologică cea mai ridicată, fiind de 4 ori mai activ decît streptomicina în tratamentul tuberculozei.

Metode de obținere

Metodele de preparare urmăresc obținerea unui amestec cît mai bogat în izomerul (+), biologic activ. Metoda cea mai uzuală este condensarea diclorocetanului și a 2-aminobutanolului, condensare care decurge rapid, la temperatura camerei, fără solvent, conducînd la 42% izomer activ biologic:

$$\underset{\displaystyle Cl\quad Cl}{\underset{|\quad|}{CH_2-CH_2}} + (+)H_2N-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow (+)HO-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-NH-CH_2-CH_2-NH-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

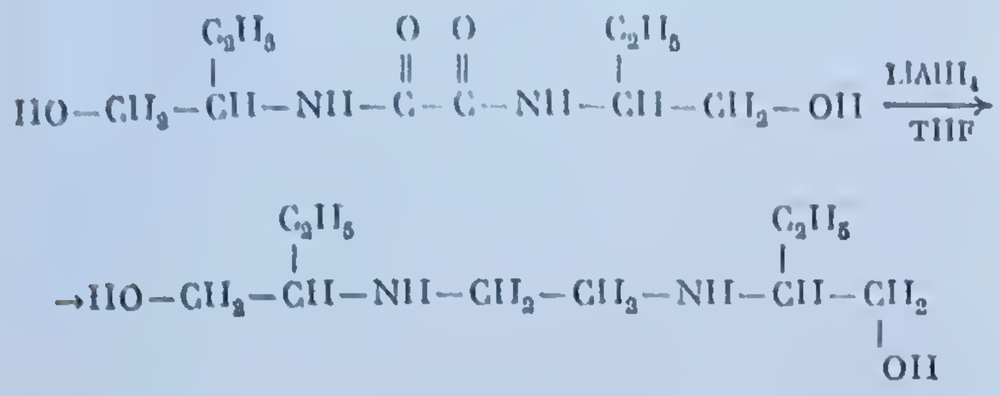
Produsul obținut are p.t. 87,5...88°C, iar diclorhidratul p.t. = 198,5...200,3°C.

O altă metodă de obținere, cu o stereoselectivitate mai ridicată, pornește de la acidul 2-aminobutanoic optic activ. Acesta, prin clorurare cu $SOCl_2$, esterificare și reducere cu hidrură de litiu-aluminiu în eter etilic, se transformă în 2-aminobutanol, care se condensează cu ester oxalic:

$$C_2H_5-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH + \underset{\displaystyle COOEt}{\underset{|}{COOEt}} \rightarrow$$

$$\rightarrow HO-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-NH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$$

lar produsul de condensare se reduce cu hidrură de litiu-aluminiu, în tetrahidrofuran :



ETANOL (alcool etilic), C_2H_5OH, lichid limpede, incolor; masa mol.: 46,7; temperatura de fierbere: 78,39°C; temperatura de congelare: —114,15°C; densitatea la 20°C: 0,78942; căldura specifică la 20°C: 2,415 J/g°C; viscozitatea la 20°C: 1,19 cP; conductibilitatea termică: 18 μW/m, °C; căldura de ardere: 1370,82 kJ/mol; căldura de vaporizare la 80°C: 900,83 kJ/kg; tensiunea superficială la 20°C: 22,03 mN/m. Este solubil în apă în orice proporţii. La diluarea alcoolului cu apă are loc o uşoară încălzire (39,32 J/g la amestecarea a 30 % alcool cu 70 % apă la 17,3 °C) şi o contracţie de volum (3,7 % la amestecarea a 52 % vol. alcool cu 48 % vol. apă). Formează cu apa un amestec azeotrop cu 95,57 % gr. alcool şi 4,43 gr. apă cu punct de fierbere minim la 78,15°C. Din această cauză nu se poate obţine prin fracţionare simplă în stare pură. Pentru obţinerea alcoolului etilic absolut există mai multe metode şi anume: a) uscare cu substanţe deshidratante ca: oxid de calciu, alumină, sulfat de cupru etc.; b) distilare extractivă cu etilenglicol sau glicerină; c) distilare cu un al treilea component nemiscibil cu apa ca: benzen, toluen, xilen, tricloroetilenă etc. Procedeul de distilare cu agent de antrenare benzen este cel mai utilizat. Cînd alcoolul trebuie să fie lipsit de cele mai mici urme de benzen, procedeul de deshidratare cu desicanţi solizi este singurul aplicabil. Alcoolul etilic se produce industrial atît prin fermentaţia unor zaharuri cît şi pe cale sintetică, din etenă, prin hidratare indirectă sau directă. Alte procedee de obţinere pe cale sintetică, şi anume: conversia acetilenei la acetaldehidă urmată de hidrogenarea acesteia, hidratarea dietileterului, hidroliza etileterilor, oxidarea hidrocarburilor, sinteza Fisher-Tropsch din oxid de carbon şi hidrogen, sinteza „oxo" din metanol cu oxid de carbon şi hidrogen nu au fost realizate industrial. Pe cale naturală alcoolul poate fi obţinut prin fermentaţia oricăror materii ce conţin hidraţi de carbon. Materiile prime pot fi clasificate în trei grupe mari: zahăr, amidon şi materiale celulozice. Zahărul din trestie de zahăr, sfeclă de zahăr, melasă, fructe, poate fi convertit direct în alcool. Amidonul sub formă de porumb, cartofi, grîu, orz, secară trebuie mai întîi hidrolizat în zahăr fermentabil prin acţiunea enzimelor din malţ. Celuloza din lemn, resturile vegetale, soluţia de sulfit de la măcinarea pulpei de celuloză se converteşte, de asemenea, în zaharuri, prin acţiunea acizilor minerali. Odată obţinute zaharurile, fermentarea lor la alcool etilic se face cu ajutorul enzimelor din drojdie. Alcoolul etilic a fost produs pe scară mare timp de mulţi ani prin procedeul de fermentare a zahărului conţinut în sfecla de zahăr, trestia de zahăr, melasă sau obţinut prin hidroliza amidonului şi celulozei. Producţia de alcool prin fermentaţie depinde de disponibilitatea materiilor prime agricole. Utilizarea acestora pentru obţinerea alcoolului este în competiţie cu folosirea lor ca hrană pentru populaţie şi animale. Siropul de melasă ce rezultă ca produs secundar la fabricarea zahărului este în prezent sursa principală de obţinere a alcoolului în ţările dezvoltate. Acesta conţine 50—55 % zahăr fermentabil, în special sub formă de zaharoză. Disponibilitatea siropului de melasă este limitată însă de producţia de zahăr. Pe de altă parte el este utilizat pentru hrana inventarului viu. Trestia de zahăr şi sfecla de zahăr nu sînt folosite în prezent pentru producerea alcoolului, utilizarea lor pentru fabricarea zahărului este mai economică în toate ţările. Materialele ce conţin amidon, cum sînt cerealele şi cartofii, pot fi vîndute ca alimente la un preţ mai ridicat decît ca materie primă pentru alcool. Totuşi, porumbul constituie o sursă principală pentru producerea alcoolului în ţările cu producţie mare de porumb (SUA). Producţia acestuia poate fi mărită prin aplicarea îngrăşămintelor chimice şi este uşor adaptabilă la mecanizarea lucrărilor. Poate fi uşor depozitat, dar prezintă dezavantajul că preţurile sînt fluctuante, în funcţie de recoltă. Utilizarea cartofilor s-a dovedit neeconomică datorită randamentului scăzut în alcool şi costului ridicat al transportului. Pentru creşterea producţiei de alcool s-au căutat alte materii prime ce nu pot fi utilizate drept hrană, cum este sorgul dulce sau materialele celulozice. Primul poate fi cultivat în regiuni de deltă, fiind adaptabil la condiţii de sol, umiditate, temperatură. La depozitare însă zahărul din el se deteriorează rapid; de aceea trebuie folosit imediat. Dintre materialele celulozice, lemnul şi deşeurile de lemn sînt folosite pe scară mai mare. Cantitatea de soluţie de sulfit de la fabricarea hîrtiei este limitată de producţia de hîrtie. Apariţia procedeelor de piroliză a hidrocarburilor în 1955 şi obţinerea etenei la un preţ relativ scăzut a permis utilizarea acesteia drept materie primă pentru fabricarea alcoolului. Odată cu folosirea alcoolului drept carburant în motoarele cu ardere internă, în locul benzinei neetilate, producţia de alcool a început să capete dimensiuni noi. În prezent, cea mai mare parte din alcool se obţine pe cale sintetică din etenă (peste 90 %). Criza petrolului a diminuat întrucîtva interesul pentru obţinerea alcoolului sintetic, mai ales în ţările neproducătoare de ţiţei. În tabelul 1 se prezintă consumurile diferitelor materii prime pe tona de alcool. Consumul de etenă s-a exprimat sub formă de benzină, considerînd un consum de benzină pe tona de etenă de 4/1. Pentru obţinerea alcoolului din porumb există două metode care diferă între ele prin pregătirea porumbului şi produsele secundare recuperate şi anume: a) măcinarea umedă şi recuperarea uleiului de porumb, a făinei de germeni şi glutenului şi măcinarea uscată cu recuperare de ulei de porumb, tărîţe, făină de germeni şi borhot. La rîndul ei, măcinarea uscată se poate face prin două tehnici diferite: cu şi fără degerminare. În procesul fără degerminare, care reclamă cele mai mici investiţii şi utilizează la maximum potenţialul de amidon, se obţine ca produs secundar 0,85 kg borhot uscat pe litru de alcool. Acest produs este bogat în proteine, fiind competitiv cu făina de soia. În procedeul de obţinere a alcoolului din celuloză, aşchiile de lemn, după o contactare cu apă caldă, sînt supuse acţiunii acidului sulfuric în porţiuni mici, într-un reactor de hidroliză la 10 at şi 140—180°C. Mai întîi hemiceluloza din lemn este convertită la pentoză care trece netransformată, iar apoi celuloza este hidrolizată la hexoză. O parte din pentoză se transformă în furfural. Soluţia de acid şi zahăr de la baza reactorului se colectează într-un rezervor de

Tabelul 1

Consumurile diferitelor materii prime pe tona de alcool 100 %

Materii prime	Consumuri specifice
Porumb, t	3,3— 3,5
Cartofi, t	15,2—15,8
Lemn uscat, t	5,2— 5,3
Benzină, t	
— hidratare indirectă	2,6— 2,8*
— hidratare directă	3,1 —3,3

* Dietileterul este convertit în alcool

detentă unde presiunea este redusă la 0,7 t. De aici înainte procesul este continuu. Turta de lignoceluloză ce se scoate din reactor este folosită drept combustibil. La detentă se îndepărtează prin evaporare furfuralul format. După condensare, acesta este reintors la hidroliză. Soluția răcită ca urmare a detentei și evaporării furfuralului se neutralizează cu carbonat de calciu într-un vas cu agitare. Dioxidul de carbon produs în timpul neutralizării este eliminat în atmosferă. Sulfatul de calciu, ce se formează sub formă de cristale fine, este îndepărtat prin filtrare. Soluția trece apoi într-o serie de vase unde are loc fermentarea. Hexoza este convertită în alcool într-un reactor continuu în care se adaugă un reciclu de drojdie. Dioxidul de carbon rezultat din reacția de fermentare este comprimat și recirculat în fermentator, asigurînd o bună distribuție a drojdiei. Soluția fermentată intră într-un filtru, unde are loc separarea drojdiei ce se recirculă la fermentator după o spălare prealabilă, pentru a împiedica dezvoltarea unor microorganisme nedorite și a murdăririi care ar inhiba metabolismul drojdiei. Soluția alcoolică alimentează apoi un sistem de 4 coloane de distilare unde are loc îndepărtarea apei și alcoolilor superiori. Substanțele organice nefermentate care conțin pentoză și acizi organici se separă la distilare sub formă de reziduu. Prin fermentare anaerobă din reziduu se obține metan. Procesul poate fi autonom din punct de vedere energetic. Eficiența energetică este de 27 % (5300 MJ energie sub formă de alcool față de 19200 MJ energie sub formă de lemn). În fig. 1 se prezintă schema simplificată a acestui proces. Pe cale sintetică, din etenă, alcoolul a fost obținut întîi prin hidratare indirectă. Acest procedeu cunoscut și sub denumirea de procedeul etilsulfat a fost înlocuit treptat în instalațiile noi cu procedeul de hidratare directă a etenei, datorită în special problemelor de coroziune ca urmare a folosirii acidului sulfuric. Procedeul este însă aplicat și în prezent în unele instalații mai vechi. Pînă în 1965 circa 80 % din alcoolul sintetic era obținut pe această cale. El comportă 3 faze de fabricație : a) absorbția etenei în acid sulfuric concentrat cu formarea mono- și dietilsulfatului ; b) hidroliza etilsulfatului la alcool și c) reconcentrarea acidului sulfuric. Reacțiile principale sînt :

— absorbție : $C_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5OSO_3H$; $2C_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow (C_2H_5)_2SO_4$

— hidroliză : $C_2H_5OSO_3H + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$;

$(C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2SO_4$

Așa cum se poate urmări în fig. 2, gazele conținînd etenă, împreună cu acidul sulfuric, alimentează în contracurent sistemul de contactare format din una sau mai multe coloane.

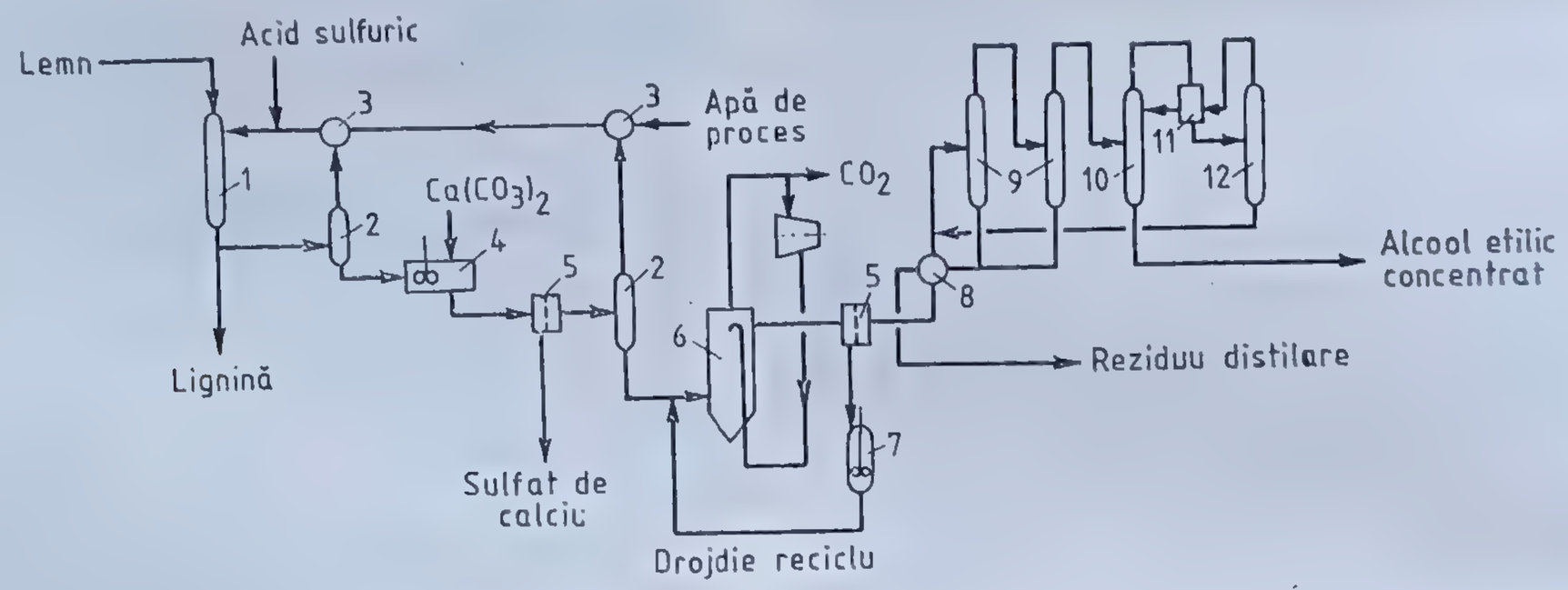


Fig. 1. Schema de obținere a alcoolului etilic din lemn :
1 — reactor de hidroliză ; 2 — vas de detentă ; 3 — răcitor-condensator ; 4 — vas de neutralizare ; 5 — filtru ; 6 — reactor de fermentare ; 7 — vas de spălare drojdie ; 8 — schimbător de căldură ; 9 — coloană de fracționare ; 10 — coloană de fracționare azeotropă ; 11 — separator de faze ; 12 — coloană de stripare.

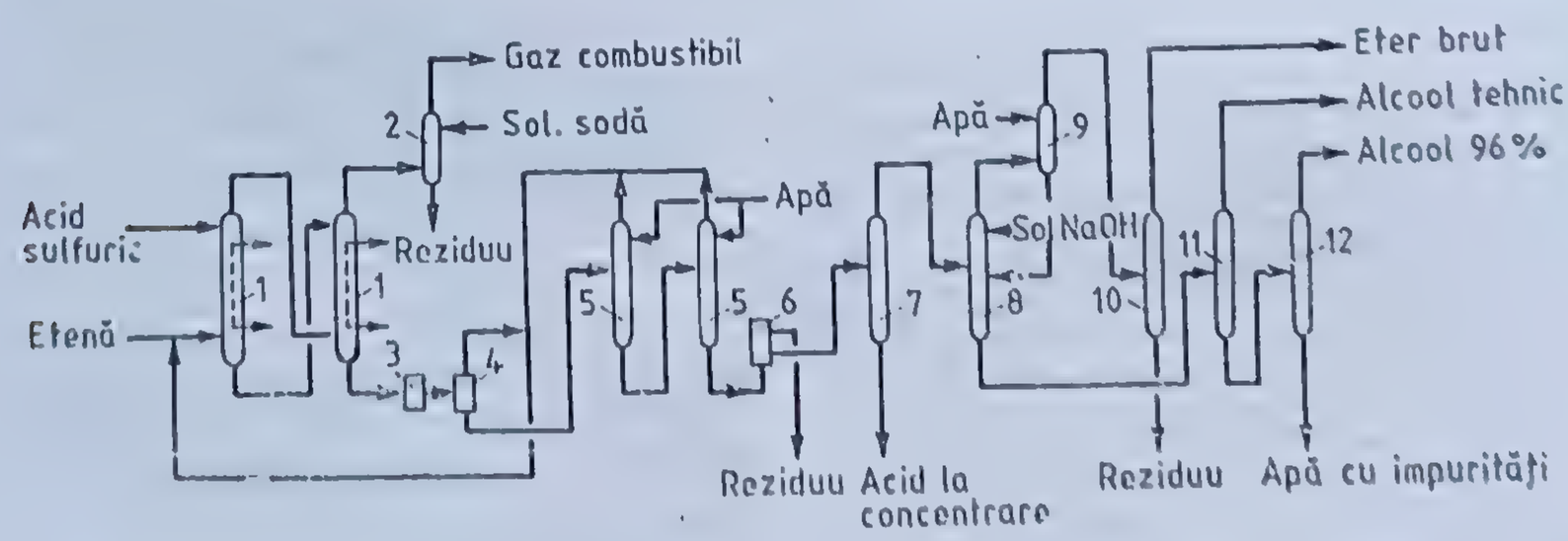


Fig. 2. Schema de obținere a alcoolului etilic prin hidratare indirectă a etenei :
1 — coloană de absorbție ; 2 — coloană de spălare ; 3 — vas de reținere ; 4 — degazor ; 5 — hidrolizor ; 6 — separator de reziduri ; 7 — coloană de stripare ; 8 — coloană de îndepărtare eter ; 9 — coloană de spălare eter ; 10 — coloană de rectificare eter ; 11 — coloană de fracționare extractivă ; 12 — coloană de rectificare alcool.

Temperatura de lucru este de 80°C, iar presiunea de 17—35 at, funcție de concentrația etenei 3. Sulfatul de etil format trece într-un vas de reținere unde are loc reacția dintre absorbant și etena dizolvată. Cantitatea de etenă absorbită reprezintă circa 99 % din alimentare. Gazele care părăsesc sistemul de contactare și care conțin: hidrogen, metan, etenă, hidrocarburi C_4 și gaze acide provenite din descompunerea acidului sulfuric sînt spălate cu soluții de hidroxid și apoi utilizate drept combustibil. Lichidul din faza de absorbție este amestecat cu apă în hidrolizoare, esterii sulfurici fiind convertiți la alcool și acid sulfuric. Se mai formează ca produs secundar dietileter în cantități ce depind de condițiile de operare la hidroliză, cantitatea de apă adăugată și o serie de caracteristici ale hidrolizorului, cum ar fi sistemul de amestecare. Hidroliza poate fi realizată în 2 trepte: întîi hidroliza diesterului la 60—80°C și apoi a monoesterului la 90—100°C. Este importantă separarea cît mai devreme a polimerilor formați în faza de absorbție, întrucît produsele rezultate din descompunerea polimerilor pot contamina alcoolul. Pe de altă parte prezența lor în acidul sulfuric conduce la o eficiență slabă a recuperării acidului. O parte din polimerii conținuți se separă prin flotație, restul rămînînd în acidul sulfuric diluat. După hidroliză, amestecul este supus distilării într-o coloană de stripare în care la vîrf se separă alcoolul de concentrație 50—65 %, iar în bază acid sulfuric de 35—65 % gr. Produsul de vîrf al distilării este supus apoi fracționării în vederea separării alcoolului și eterului de apă. Reconcentrarea acidului sulfuric se face prin distilare în vid (2,5 — 0,4 mm Hg), la circa 185°C, fiind foarte corozivă. Avantajul procedeului de hidratare indirectă este că se poate utiliza și etenă diluată de 65%. În procedeul de hidratare directă se lucrează la temperaturi de 300°C și presiuni de ordinul a 70 bar. Drept catalizator se folosește acid fosforic impregnat pe un suport inert. Reacția principală este: $CH_2=CH_2 + H_2O \leftrightarrows CH_3-CH_2OH$. Au loc în măsură redusă reacții secundare ce conduc la dietileter, aldehide, oligomeri ai etenei, alcooli superiori și cetone. Dietileterul poate fi recirculat pentru a mări randamentul în alcool. Procesul constă în principal din 2 faze: reacție și purificare — concentrare (fig. 3). Etena proaspătă împreună cu etena reciclu se amestecă cu apa demineralizată în raport molar apă-etenă de 0/1. După un schimb de căldură, amestecul este vaporizat total și preîncălzit la 290...300 °C într-un cuptor. Reactorul este de tip cilindric vertical, umplut cu catalizator. Conversia etenei la o trecere este de aprox. 5%. Întrucît există pierderi de acid fosforic prin antrenare, pentru a înlătura scăderea activității catalizatorului se injectează continuu o cantitate mică de soluție de acid fosforic în partea superioară a stratului de catalizator. Produsul de la baza reactorului este neutralizat cu soluție de hidroxid de sodiu și răcit, după care intră într-un separator de faze. Gazul este răcit și spălat cu apă demineralizată în vederea recuperării alcoolului, după care este comprimat și recirculat în alimentare, după ce se amestecă cu etena proaspătă. O parte din gaze se purjează continuu spre faclă pentru a preveni acumularea unor gaze inerte (metan, etan, hidrogen) prezente în etena de alimentare. Faza lichidă din separatorul de înaltă presiune este destinsă într-un vas de joasă presiune. Prin destindere se separă o cantitate de gaze ce se trimit la faclă. Soluția diluată ce conține sub 20% alcool este supusă purificării și concentrării. Instalațiile de producere a acoolului sînt mari consumatoare de energie. Peste 70% din energie se consumă pentru purificarea aloolului brut. În tabelul 2 se prezintă

Tabelul 2

Consumul de energie la prelucrarea alcoolului sintetic (pe tona de alcool)

	Hidratare indirectă	Hidratare directă
Abur, t	2,8—3,0	7,3—7,5
Energie electrică, kWh	160—170	260—270
Combustibil, kcal $\cdot 10^3$	1550—1600	3100—3200
Apă de răcire, m^3	260—280	360—380

comparativ consumul de energie în cazul celor 2 procedee de obținere a alcoolului sintetic. Se observă că în cazul procedeului de hidratare directă consumul de energie sub toate

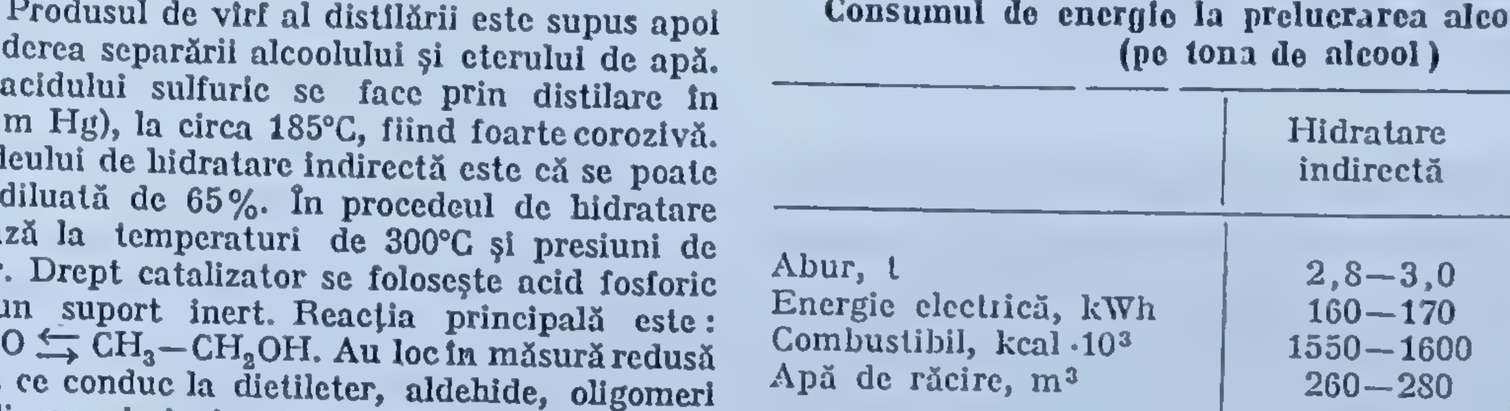


Fig. 3. Schema de obținere a alcoolului etilic prin hidratare directă:
1 — cuptor de preîncălzire; 2 — reactor; 3 — coloană de spălare gaz reciclu; 4 — coloană de spălare gaz purjă; 5 — vas de detentă; 6 — compresor de gaz reciclu; 7 — compresor de etenă proaspătă; 8—coloană de extracție cu apă; 9 — coloană de separare eter brut; 10 — coloană de fracționare alcool; 11 — coloană de rectificare alcool.

formele este mai ridicat, deşi în procedeul de hidratare indirectă o cantitate de energie (combustibil) este consumată pentru concentrarea acidului sulfuric. Aceasta se explică prin faptul că în procedeul de hidratare directă concentraţia alcoolului etilic brut este sub 20%, pe cînd în cazul procedeului cu acid sulfuric concentraţia alcoolului de la faza de stripare este de 50—65%. Astfel se explică şi preţul de cost intrucîtva mai ridicat al alcoolului prin hidratare directă (tabelul 3).

Tabelul 3

Costul orientativ al alcoolului pentru diferite materii prime

Materii prime	Preţ de cost relativ, %
Soluţie sulfit	100
Lemn	105
Melasă	150
Porumb	230
Etenă prin procedeul	
— hidratare indirectă	100
— hidratare directă	108

Procedeul cu acid sulfuric reclamă însă costuri de întreţinere şi reparaţii mai mari din cauza coroziunii. Principala utilizare a alcoolului etilic este cea de intermediar pentru obţinerea unor produse chimice ca : acetaldehidă, acid acetic, acetat de etil, clorură de etil, dietileter. În prezent procedeul de obţinere a acetaldehidei din alcool este înlocuit parţial cu procedeul de oxidare a etenei. Alcoolul etilic a servit ca materie primă pentru obţinerea butadienei pînă la separarea din surse petrochimice. Cantităţi mari de alcool se utilizează ca solvent pentru lacuri, vopsele, parfumuri, plastifianţi, detergenţi etc. Multă vreme el a fost utilizat ca antigel, fiind înlocuit apoi de etilenglicol. Alcoolul etilic se utilizează pentru prepararea unor băuturi alcoolice. Acestea reprezintă monopol de stat în majoritatea ţărilor. La folosirea lui în scopuri medicinale, pentru uz extern, el este denaturat, de exemplu prin adăugare de metanol şi piridină. Conţinutul de alcool în vinuri se măsoară folosind refractometrul diferenţial. Alcoolul este un narcotic. El a fost folosit în chirurgie în combinaţie cu opiul. Determinarea alcoolului în aerul expirat în vederea stabilirii conţinutului de alcool în sînge se face prin schimbarea culorii pe un adsorbant solid. Organismul uman este în stare să ardă circa 10 g alcool 1 h. Această cantitate corespunde conţinutului unui pahar de bere. În schimb 30 g alcool necesită pentru ardere circa 5 h. La conţinuturi mai mari alcoolul poate rămîne în sînge o zi întreagă. În prezenţă de hidraţi de carbon (cartofi, pîine) arderea alcoolului în organism este accelerată. De aceea se recomandă consumarea de băuturi alcoolice numai în timpul sau după mese. Consumarea unor cantităţi mari de băuturi alcoolice conduce la tulburări ale mersului şi chiar la pierderea cunoştinţei. Băuturile alcoolice consumate în cantităţi mari pot provoca chiar moartea. Astfel, 150—200 cm^3 alcool consumat odată (o sticlă de băutură tare) poate conduce la un colaps mortal. Consumarea repetată a băuturilor alcoolice conduce la alcoolism. Contrar unor păreri, băuturile alcoolice nu au nici o acţiune în combaterea gripei sau bolilor infecţioase. Alcoolul de concentraţie 70 % este folosit ca bactericid în aplicaţii locale. Alcoolul conduce la creşterea toxicităţii unor chimicale ca anilina, nitrobenzenul, tricloroetilena. De aceea, folosirea băuturilor alcoolice de către cei ce lucrează cu astfel de substanţe este strict interzisă. Alcoolul este şi un conservant. În băuturi alcoolice dulci (lichioruri), cu peste 12 % alcool, nu se dezvoltă bacterii sau ciuperci. Este inflamabil, temperatura de inflamabilitate fiind de 13°C, iar de aprindere 365°C. Se stinge uşor prin diluare cu apă. Vaporii formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 3,6 — 19,0 % vol.

Bibl. : Harris H. G., Himmelbau, D.M., *J. Chem. Eng. Data*, 9, 1964 ; Weiss, L., Mikulka, C., *Chem. Eng. Progr.*, iunie, 1981 ; Mendelsohn, R., Wettstein, P., *Chem. Eng.*, iunie 15, 1981 ; Măcriş V., *Ingineria derivaţilor etilenei şi propilenei*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti. 1984.

ETANOLAMINE, compuşi organici ce conţin una sau mai multe grupări $HO-CH_2-CH_2-$ legate de o grupare aminică (primară, secundară sau terţiară). Cele trei e. înrudite sînt : $HOCH_2CH_2NH_2$, *monoetanolamina* (2-amino-1-etanol ; 2-hidroxietilamina sau colamina) ; $(HOCH_2CH_2)_2NH$, *dietanolamina* (bis-(2-hidroxietil)amina ; 2,2′-dihidroxi-dietilamina) şi $(HOCH_2CH_2)_3N$, *trietanolamina* (tris(2-hidroxietil)amina ; 2,2′,2″-trihidroxi-trietilamina).

Monoetanolamina, MEA, este un lichid incolor, vîscos, cu miros slab amoniacal ; are p.t. 10,5°C ; p.f. 170—172°C ; densitatea (25°C) 1,012 g/cm^3 ; n_D^{20} 1,4539 ; căldura specifică 2,72 kJ/kg · grd ; căldura de vaporizare 826,9 kJ/kg ; viscozitatea (20°) 24,1 mPas şi punctul de inflamabilitate 95°C.

Dietanolamina, DEA, este un solid incolor cu slab miros de amoniac ; are p.t. 28°C ; p.f. 270°C ; densitatea (30°C) 1,09 ; n_D^{20} 1,4776 ; căldura specifică 2,22 kJ/kg · grd ; căldura de vaporizare 494 kJ/kg ; viscozitatea (30°C) 387 mPas şi punctul de inflamabilitate 178°C.

Trietanolamina, TEA, este un lichid incolor vîscos, uleios, cu miros slab de amoniac ; are p.t. 21°C ; p.f. 360°C ; densitatea (20°C) 1,13 g/cm^3 ; n_D^{20} 1,4852 ; căldura specifică 2,33 kJ/kg · grd ; căldura de vaporizare 535,5 kJ/kg ; viscozitatea (20°C) 1013 mPas şi punctul de inflamabilitate 180°C.

Toate cele trei e. sînt solubile în apă, etanol, acetonă dar sînt puţin solubile în eter sau hidrocarburi. Din punct de vedere chimic, e. prezintă proprietăţi de amină (primară, secundară, respectiv terţiară) şi de alcool. E. reacţionează uşor cu acizii (anorganici sau organici), formînd săruri, în general solubile în apă (de exemplu, $HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3Cl^-$, clorhidratul monoetanolaminei). Prin reacţii de esterificare cu acizi organici se obţin esteri (de exemplu $R-COO-CH_2-CH_2-NH_2$, ester al monoetanolaminei ; $HSO_3-O-CH_2-CH_2NH_2$, sulfat acid). Monoetanolamina şi dietanolamina reacţionează cu acizi organici sau derivaţi funcţionali ai acestora formînd şi amide (alături de esterii cu grupare 2-aminoetil) :

$$HOCH_2CH_2NH_2 + RCOOH \xrightarrow[-H_2O]{t°C} HOCH_2CH_2-NHCOR$$

sau :

$$RCOCl \nearrow \quad (+RCOOCH_2CH_2NH_2)$$
$$RCOOR' \nearrow$$
$$(RCO)_2O \nearrow$$

În reacţiile menţionate mai sus pot apărea şi produşi micşti de reacţie de tipul $RCOOCH_2CH_2NHCOR$. E. se pot transforma în eteri prin reacţia alcoxizilor corespunzători cu derivaţii halogenaţi. De exemplu :

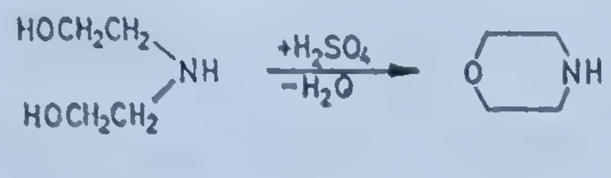
$$HOCH_2CH_2NH_2 \rightarrow Na\,OCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{RHal}$$
$$\rightarrow ROCH_2CH_2NH_2 + NaHal$$

Înrudită cu aceasta este reacţia alcoxizilor alcalini ai e. cu acid monocloroacetic, din care rezultă aminoacizi cu grupare

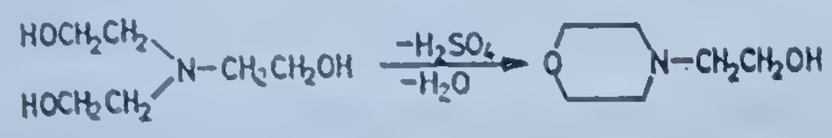
eterică: $HOOC-CH_2-O-CH_2-CH_2NH_2$; $(HOOC-CH_2-O-CH_2CH_2)_2NH$ şi $(HOOC-CH_2-O-CH_2CH_2)_3N$. E. sînt materii prime importante în sinteza diferiţilor compuşi heterociclici. Astfel, pornind de la monoetanolamină se poate obţine, prin intermediul sulfatului său acid, etilenimina (aziridină):

$$HOCH_2CH_2NH_2 \rightarrow HSO_3-O-CH_2CH_2-NH_2 \xrightarrow[-H_2SO_4]{\Delta} \overline{\backslash NH /}$$

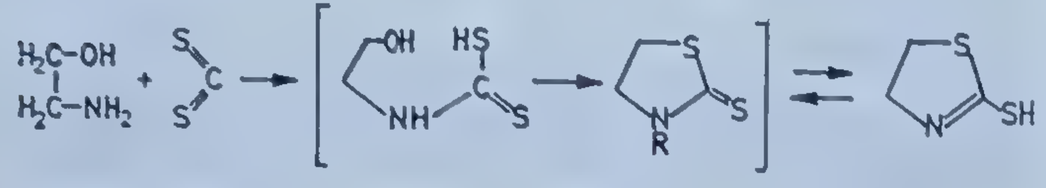
Încălzirea dietanolaminei cu acid sulfuric conduce la morfolină:



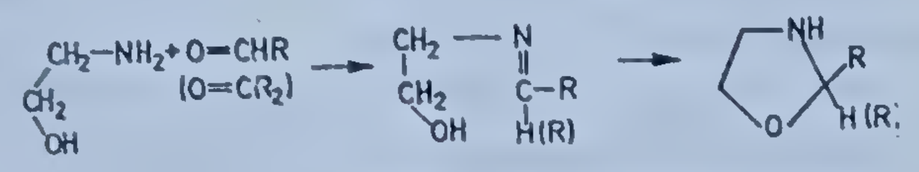
Reacţie asemănătoare a trietanolaminei formează *N*-(2-hidroxietil)-morfolină:



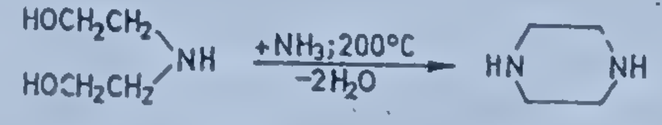
Tratarea monoetanolaminei cu sulfură de carbon în prezenţa hidroxizilor alcalini conduce la 2-mercaptotiazoline:



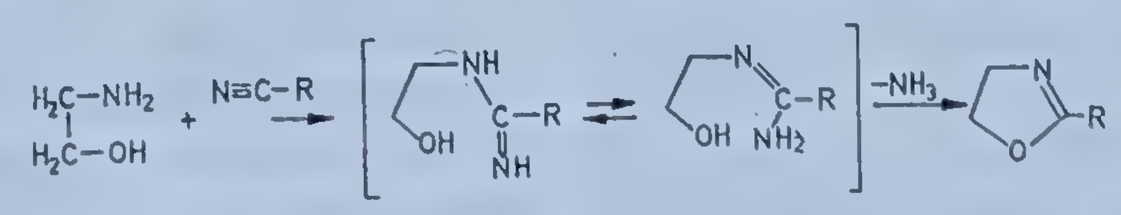
Reacţia monoetanolaminei cu aldehide (cu excepţia formaldehidei) sau cetone (precum şi cu esteri β-cetonici sau β-dicetone) conduce la oxazolidine, prin intermediul azometinelor:



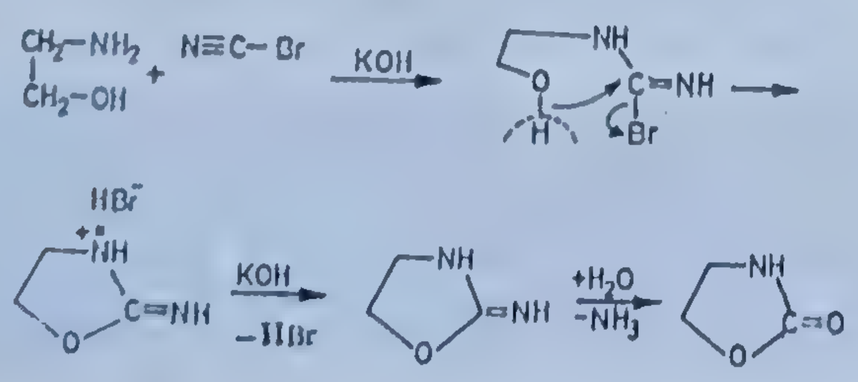
Tratarea dietanolaminei cu amoniac la presiune, în prezenţa catalizatorilor de cobalt sau nichel, conduce la piperazină:



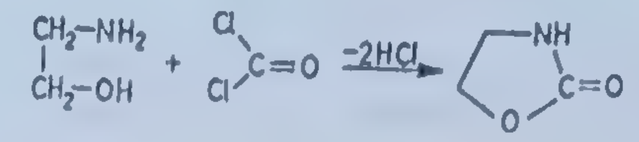
Reacţia etanolaminei cu nitrili dă naştere la oxazoline substituite:



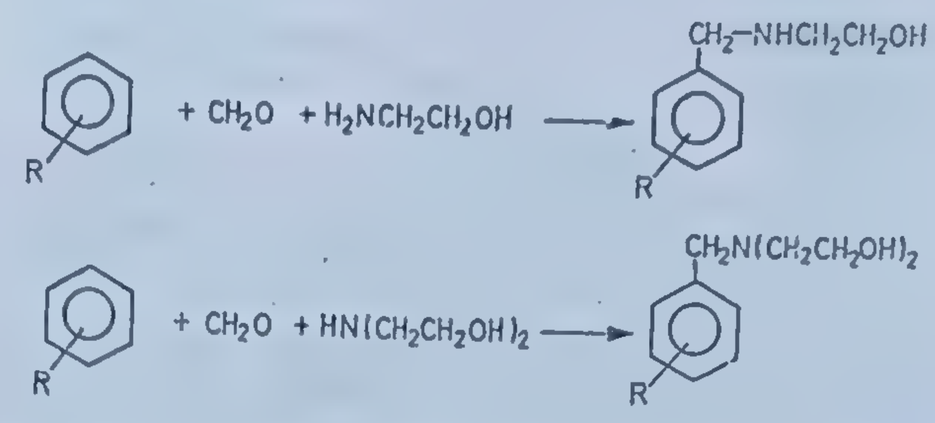
În timp ce reacţia cu bromcianul în mediu bazic conduce la 2-oxazolidonă:



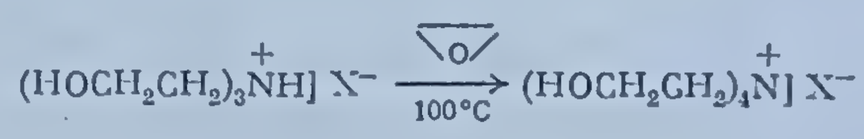
Aceeaşi oxazolidonă rezultă şi din reacţia cu fosgen:



Mono- şi dietanolamina pot reacţiona în condiţiile reacţiei Mannich:

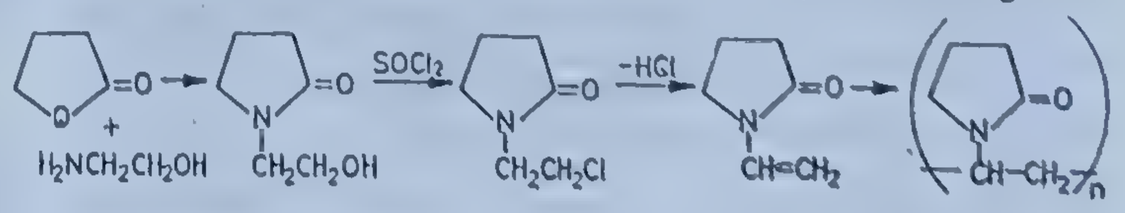


Reacţia monoetanolaminei cu amoniac şi hidrogen la presiune constituie o metodă industrială de obţinere a etilendiaminei. Sărurile trietanolaminei reacţionează cu oxidul de etenă, dînd naştere sărurilor de tetra(2-hidroxietil)amoniu:



Mono- şi dietanolamina reacţionează în fază gazoasă cu oxidul de etilenă formînd trietanolamină:

Reacţia monoetanolaminei cu clorură de tionil sau pentaclorura de fosfor conduce la 2-cloroetilamină (clorhidrat): $ClCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3Cl^-$; reacţia asemănătoare cu acid bromhidric dă naştere la $BrCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3Br^-$. Prin metilare (de exemplu, cu iodură de metil) se formează produşi metilaţi la azot; de exemplu, $(CH_3)_2N-CH_2CH_2OH$. Reacţia γ-butirolactonei cu etanolamină este prima etapă în obţinerea polivinilpirolidonei, un foarte bun înlocuitor de plasmă sanguină:



Industrial, e. se obţin prin reacţia oxidului de etilenă cu amoniac:

$$C_2H_4O + NH_3 \rightarrow NH_2CH_2CH_2OH \quad (1)$$
$$C_2H_4O + NH_2CH_2CH_2OH \rightarrow NH(CH_2CH_2OH)_2 \quad (2)$$
$$C_2H_4O + NH(CH_2CH_2OH)_2 \rightarrow N(CH_2CH_2OH)_3 \quad (3)$$

Sinteza poate fi efectuată în fază lichidă, omogenă, în mediu apos, cu soluții de amoniac sau cu amoniac anhidru într-un interval de temperatură între 25 și 100°C, corespunzător unei presiuni de 2...100 bari. Conținutul în MEA, DEA și TEA în produsul de reacție depinde esențial de raportul dintre amoniac și etilenoxid (fig. 1). Efectul termic exoterm

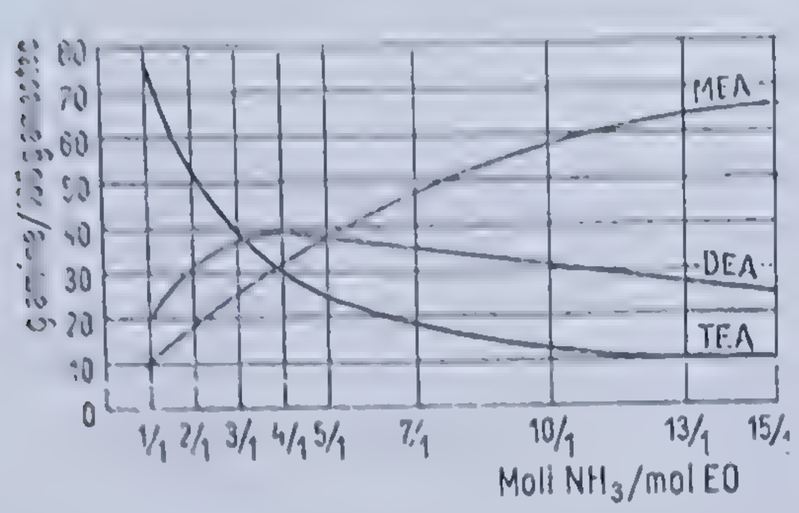


Fig. 1. Influența raportului dintre reactanți asupra compoziției amestecului de etanolamine.

al reacțiilor (1) – (3) în condiții standard în fază lichidă apoasă variază între 88 și 110 kJ și pentru transpunerea tehnică industrială a acestei sinteze se folosesc reactoare de tipuri și construcții diferite. Procedeul românesc (Institutul Chimigaz Mediaș) de sinteză a e. utilizează condiții blinde de reacție: temperaturi și presiuni joase, reacție în fază apoasă, iar pentru intensificarea procesului o injecție suplimentară de reactant în fază lichidă. În aceste condiții în faza de sinteză se obține un produs brut cu impurități și produse secundare puține, ușor de separat și purificat. O schemă tehnologică este prezentată în fig. 2. În proces, reac-

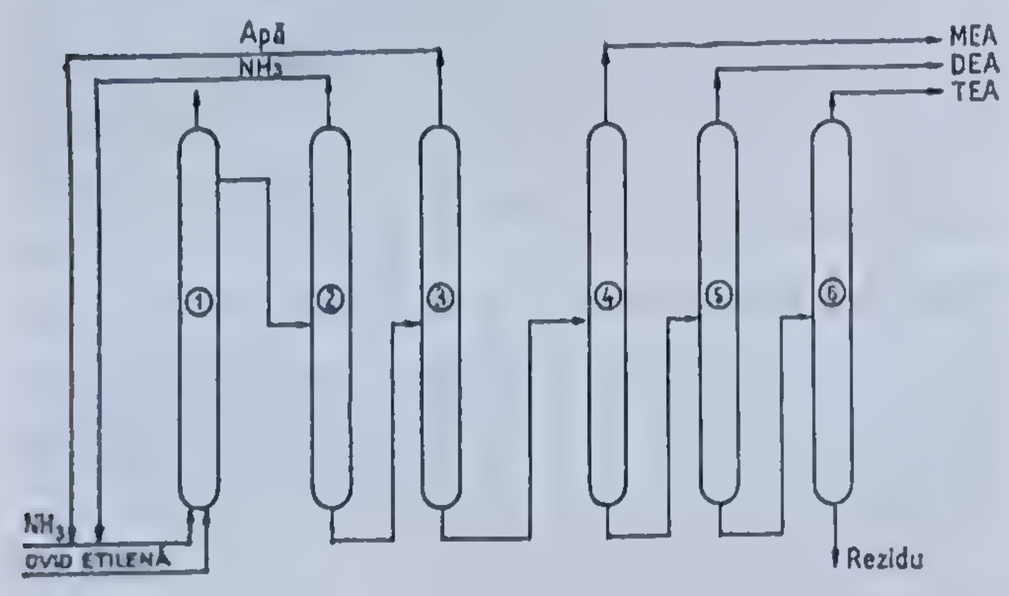


Fig. 2.

tanții: oxidul de etilenă și amoniacul, în prezența apei, reacționează în reactorul adiabat-izoterm (1), amoniacul în exces se stripează în coloana (2), recirculîndu-se în proces, produsul de reacție obținut se deshidratează în coloana (3). MEA, DEA și TEA se rectifică în vid progresiv în coloanele (4)–(6), obținîndu-se produse individuale de concentrație de peste 99%, având indicele de culoare Hazen de 10 (MEA, DEA) și max. 20 (TEA). Procesul este complet automatizat. Alte reacții din care rezultă e. sînt:

– reducerea 2-nitroetanolului cu staniu și acid clorhidric conducînd la *monoetanolamină*;

– hidroliza 2-bromoetilaminei conducînd la monoetanolamină și hidroliza di(2-bromoetil)aminei conducînd la dietanol amină;

– hidroliza 2-bromoetilftalimidei cu acid sulfuric la cald;

– hidroliza etileniminei conducînd la monoetanolamină;

– reducerea glicil-glicinei și a 2,5-dioxopiperazinei;

– hidroliza fosfatidelor (lipide care la hidroliză formează, alături de glicerină și acizi monocarboxilici, și acid fosforic, precum și un aminoalcool; de exemplu, cefalinele sînt fosfatide care dau naștere prin hidroliza etanolaminei (colamină). Cele mai importante utilizări ale e. sînt: (a) intermediari pentru obținerea detergenților (de exemplu a sărurilor cu acizii grași ale etanolaminelor); (b) intermediari pentru industria textilă (de exemplu, amidele cu acizi grași etoxilate); (c) intermediari pentru medicamente, de exemplu, dibenzamina $(C_6H_5CH_2)_2N-CH_2CH_2Cl$, fenoxibenzamina ș.a. – agenți blocatori adrenergici; unii esteri anorganici ai e. ș.a.; (d) în industria cosmeticelor; (e) trietanolamina (ca soluție apoasă) se utilizează pentru izolarea hidrogenului sulfurat din gazele industriale; (f) intermediari pentru sinteza heterociclilor; (g) monoetanolamina se utilizează la obținerea unor rășini sintetice cu mare stabilitate termică, de tipul poliesterimidelor nesaturate; (h) agenți de întărire pentru rășini sintetice. E. prezintă acțiuni fiziologice diferite. Monoetanolamina, ca bază liberă, produce arsuri ale pielii, căderi ale părului, iar inhalarea vaporilor săi afectează plămînii, ficatul și rinichii. Dibutiletanolamina este mult mai toxică decît etanolamina. Dietanolamina este un produs slab toxic, iar trietanolamina nu este toxică.

Derivați ai e.

– *Metiletanolamina*; $CH_3NH-CH_2CH_2OH$, p.f. 159°C; $p.f._{12}$ 64 ... 65°C. Se obține din etilenclorhidrină cu metilamină sau din etilenoxid și metilamină precum și din etanolamină prin metilare (de exemplu prin reacție cu formaldehidă urmată de reducere).

– *Etiletanolamina*, $C_2H_5NH-CH_2CH_2OH$; p.f. 169...170°C; se obține din etilen-oxid și etilamină.

– *Dimetiletanolamina*, $(CH_3)_2N-CH_2CH_2OH$; $p.f._{735}$ 135°C; din etilenoxid și dimetilamină.

– *Dietiletanolamina*, $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2OH$; p.f. 162°C; din etilenclorhidrină și dietilamină.

– *Eterul metilic al etanolaminei*, $H_2N-CH_2CH_2OCH_3$; $p.f._{750}$ 95°C; din 2-cloroetilamină cu metoxid de sodiu.

– *Eterul etilic al etanolaminei*, $H_2N-CH_2CH_2OC_2H_5$; $p.f._{735}$ 108°C; din 2-cloroetilamină cu etoxid de sodiu.

Hidroxidul de trimetil-(2-hidroxietil)amoniu; colină, amanitină, bilineurină, $(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2CH_2OH]OH^-$, este o componentă esențială a unor fosfatide (lecitine- care dau prin hidroliză colină), găsindu-se în nenumărate țesuturi animale și vegetale. Colina poate apare în țesuturi și liberă, precum și sub forma acetilderivatului său, acetilcolina; echilibrul acestor doi compuși este reglat în organism de enzima acetilcolinesterază (hidroliza) și de coenzima A (acetilarea):

$$CH_3COO-CH_2CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^- \underset{\text{acetilare}}{\overset{\text{hidroliză}}{\rightleftharpoons}}$$

acetilcolină

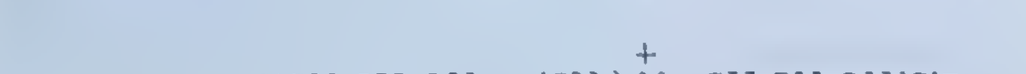
$$\rightleftharpoons CH_3COOH + HOCH_2CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^-$$

colină

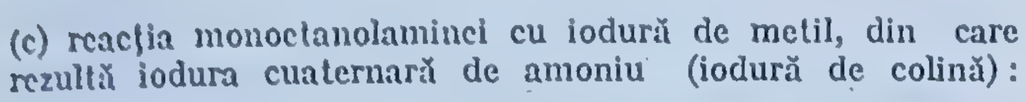
Colina este o masă cristalină extrem de higroscopică. Din punct de vedere chimic este o bază tare, dînd săruri cristalizate cu acizi organici și anorganici. În mediu acid sau bazic puternic, la cald, precum și sub influența unor bacterii se scindează, eliberînd trimetilamină. Prin reacție cu cloruri acide se obțin derivați acilați (acetil-colina, benzoilcolina ș.a.). Prin reacție cu benzensulfoclorură se obține clorura de trimetil-2-cloroetilamoniu. Sinteza chimică a colinei se poate

face pe mai multe căi : (a) reacția etilenoxidului cu trimetilamină (ca hidroxid de amoniu sau ca clorhidrat) :

(b) reacția etilenclorhidrinei cu trimetilamină, din care rezultă clorura de amoniu cuaternară (clorură de colină) :



(c) reacția monoetanolaminei cu iodură de metil, din care rezultă iodura cuaternară de amoniu (iodură de colină) :



(d) hidroliza lecitinelor existente în țesuturi organice (de ex. în gălbenușul de ou).

Din punct de vedere biologic colina este o vitamină B, intervenind în organism ca agent de metilare, ca un factor indispensabil în sinteza biochimică a fosfolipidelor și ca generator de acetilcolină. Lipsa de colină din organism produce deficiențe în funcționarea ficatului ; se recomandă uneori în medicină ca adjuvant în bolile ficatului. Acetilcolina se poate obține prin acetilarea directă a colinei cu anhidridă acetică sau prin reacția acetatului de 2-cloroetil cu trimetilamină ($CH_3COOCH_2CH_2-Cl + (CH_3)_3N \rightarrow CH_3COO-CH_2CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3]Cl^-$; clorură de acetilcolină). Clorura de acetilcolină are p.t. 149 ... 151°C și este un solid foarte higroscopic. Din punct de vedere biologic, acetilcolina este neurohormonul sistemului parasimpatic, avînd un rol esențial în transmiterea impulsului nervos. Principala sa reacție în organism este hidroliza la colină (sub influența aceticolinesterazei. Se utilizează pe scară redusă în medicină, în cazul unor afecțiuni ale vaselor sanguine, la scăderea hipertensiunii arteriale ș.a.

ETANȘARE, operație mecanică avînd drept scop izolarea unor spații din care nu trebuie să iasă, sau în care nu trebuie să pătrundă substanțe fluide. În instalațiile de laborator sau industriale chimice, e. este necesară deoarece :

— fluide cu acțiune toxică, cele explozive, inflamabile, contaminante nu trebuie să se disperseze în mediul înconjurător ;

— în spațiul de reacție, în general în spațiul în care are loc o transformare fizică sau chimică sau se depozitează un fluid trebuie să se realizeze și să se mențină condiții de presiune și temperatură diferite de cele obișnuite. Comunicarea acestor spații cu mediul înconjurător ar avea drept urmare creșterea cheltuielilor de operare și a consumurilor specifice ;

— în incinta care trebuie etanșată au loc variații (eventual ciclice) ale parametrilor, după reguli riguros stabilite. Nerespectarea lor scade randamentul instalațiilor (se citează, ca exemplu, cazul cilindrilor unui compresor, al autoclavelor de reacție, al mașinilor frigorifice și criogenice).

În principiu, etanșarea se realizează în două moduri :

— cu ajutorul unor spații ocupate cu un lichid. Este cazul sifoanelor care împiedică orice comunicare între două incinte, sau între o incintă și spațiul atmosferic. De multe ori, greutatea coloanei de lichid din sifon (asemănător, constructiv, cu un tub în formă de U), asigură și valoarea presiunii din spațiul etanș. Dezavantajul major al sifoanelor constă în contaminarea spațiului etanșat cu vaporii lichidului folosit pentru e., corespunzător presiunii de vapori a acestui lichid, la temperatura de lucru ;

— cu ajutorul unor suprafețe solide în contact perfect (în fiecare punct al lor). Este metoda cea mai folosită de e. O clasificare a dispozitivelor de etanșare se poate face, pentru cele care folosesc suprafețele de contact, după cum aceste suprafețe sînt fixe sau mobile, una față de cealaltă. Primul caz este ilustrat de e. părților demontabile ale recipientelor, de construcția vanelor, robinetelor și a altor armături. E. se realizează prin :

— prelucrarea mecanică avansată a suprafețelor (de obicei metalice, dar sînt frecvente cazuri în care e. se realizează pe suprafețe de materiale plastice, sticlă, lemn etc.).

— prevederea unor garnituri de etanșare, la contactul dintre suprafețe. Aceste garnituri, prin forma și calitatea lor, compensează gradul de prelucrare mai redus al suprafețelor (abateri de la planeitate, rugozitate mare etc.). Este cazul îmbinărilor prin flanșe, care, uneori, sînt prevăzute cu spații speciale pentru plasarea garniturilor.

În cazul al doilea, dispozitivele de e., pe lîngă funcțiunea de izolare a incintei, trebuie să permită rotirea arborelui amestecătorului, acționat din exterior. E. autoclavelor cu agitare se realizează de cele mai multe ori prin intermediul unor *cutii de* e., ce permit rotirea arborelui amestecătorului cu viteze mari, în condițiile în care presiunea din autoclavă poate atinge 25 MPa. Cutiile de e. conțin suprafețele de e., precum și accesorii de fixare, ungere, răcire etc. Sînt folosite în mod frecvent, două tipuri de cutii de e. :

— cutii de e. cu umplutură moale. În acest caz, între corpul recipientului, pe care este montat corpul cutiei, și arborele amestecătorului se introduce un material moale de e. Cu ajutorul unei presgarnituri, acest material este presat puternic pe suprafața corpului cutiei și pe cea a arborelui, împiedicînd astfel comunicarea dintre incinta etanșată și mediul ambiant. Asemenea dispozitive sînt folosite la temperaturi de pînă la 200°C și presiuni sub 1,2 MPa. Dacă sînt prevăzute cu răcire, se pot depăși, în regim, temperaturile menționate anterior. În funcție de materialul de e. utilizat, viteza de rotație a arborelui poate depăși 250—300 min^{-1}.

— cutii de e. cu inele alunecătoare. Dacă, în cazul descris anterior, suprafața de e. era, în ultimă instanță, un segment al suprafeței cilindrice a arborelui, în cazul de față, această suprafață de e. este situată într-un plan normal la axul arborelui agitatorului. Un inel mobil, solidar cu arborele, presează pe un inel fix, montat pe corpul autoclavei. Suprafața de e., care concentrează uzura și frecarea, este, deci, inelară. Se utilizează una sau două perechi de inele alunecătoare (cutii cu dublă acțiune). Cutiile de e. mai pot fi prevăzute cu rulmenți, arcuri de presare, spații de răcire, sisteme de ungere, de fixare etc. Domeniul de utilizare cuprinde temperaturi între 150...1300 K, presiuni între 0 (vid avansat) și 30 MPa, turații ale arborilor pînă la 10000 min^{-1}. Inelul fix este confecționat de obicei din oțel, fontă, bronzuri, stearită. Inelul mobil poate fi realizat din bronzuri, rășini formaldehidice, fenoplaste, grafit, materiale compozite. Cutiile cu inele alunecătoare sînt produse de mecanică fină care, pentru a beneficia de toate avantajele lor (pierderi mici prin neetanșeități, cheltuieli mici de întreținere, uzuri reduse ale arborelui, puteri mici pentru învingerea forțelor de frecare), trebuie realizate și montate foarte îngrijit. Gradul de prelucrare a suprafețelor inelelor trebuie să fie avansat (dimensiunile asperităților acestor suprafețe nu vor depăși 1 micron). O atenție deosebită se va acorda planeității acestor suprafețe, perpendicularității lor pe axul arborelui, excentricității acestui arbore.

Materialele de e. vor trebui să prezinte o serie de caracteristici :

— structura lor trebuie să permită, eventual printr-o presare corespunzătoare, un contact perfect cu suprafața de e. ;

— rezistență la temperatură, presiune, uzură, coroziune ;

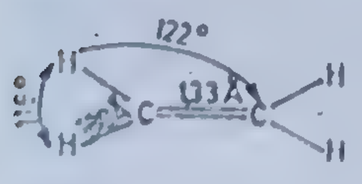
— caracteristici mecanice care să le confere rezistență la sfîșiere, rupere, îmbătrînire.

Cele mai utilizate materiale sînt pielea, materialele textile (postav, pîslă), hîrtia, cartonul, pluta, azbestul, cauciucul natural şi sintetic, clingheritul, grafitul, aliaje metalice puţin dure (pe bază de cupru, aluminiu, plumb, staniu, argint, metale alcaline), materiale plastice (răşini, polimeri). Calitatea materialelor de e. este standardizată. Garniturile de azbest sînt utilizate pînă la 400°C şi prezintă bună rezistenţă la medii alcaline şi acide, uleiuri, benzine, solvenţi organici. Există indicii privind riscul sporit de cancer pulmonar al persoanelor ce manipulează azbest, ceea ce diminuează, în momentul de faţă, răspîndirea sa ca material de e. Combinat cu cauciucul, azbestul dă naştere unui material cu proprietăţile ambelor componente (clingherit). Unele calităţi de clingherit rezistă bine pînă la 450°C. Deşi prezintă bună rezistenţă, atît la temperaturi coborîte (—60°C) cît şi la temperaturi ridicate, cauciucul natural şi sintetic nu pot fi utilizate pentru e. spaţiilor ocupate de fluide petroliere, solvenţi organici, uleiuri minerale. Teflonul (politetrafluoroetilena) şi hostaflonul (politrifluoroclorotilena), materiale utilizate mai întîi în tehnologiile spaţiale, prezintă caracteristici de rezistenţă chimică şi mecanică deosebite. Ca atare sau armate cu fibre de sticlă, cu conţinut de praf de bronz sau disulfură de molibden, garniturile de teflon pot fi utilizate în condiţii extreme de temperatură (—150—+400°C), presiune, turaţii ridicate ale arborilor, medii foarte corozive. Aceste materiale sînt însă puţin elastice, relativ dure şi se prelucrează dificil. În alegerea sistemului şi a materialelor de e. trebuie prevăzute şi situaţii cum sînt apariţia pilelor galvanice între cuplul de materiale aflate în contact şi acţiunea mediului din spaţiul etanşat, distinctă de ceea ce se înţelege în mod obişnuit prin agresivitate şi coroziune. Se citează exemplul hidrogenului, a cărui stocare şi vehiculare ridică probleme deosebite. La presiune şi temperaturi mari, hidrogenul atacă oţelurile, decarburîndu-le. Acţiunea sa este similară şi asupra altor metale. Un alt exemplu îl constituie oxigenul, care reacţionează violent cu produşii organici. Nu se vor putea folosi lubrifianţi organici pentru sistemele de e. ale instalaţiilor în care se vehiculează oxigen. Norme departamentale şi standarde de stat reglementează folosirea unuia sau a altui material de e., precum şi domeniul de temperaturi, presiuni, medii de reacţie caracteristic fiecărui material şi dispozitiv de e.

ETENĂ (sau etilenă), C_2H_4, $CH_2{=}CH_2$, cea mai simplă hidrocarbură nesaturată sau olefinică. Constituie una dintre materiile prime cu cele mai multiple utilizări pentru sinteze organice şi mase plastice.

Proprietăţi fizice

Gaz incolor, inflamabil, cu miros plăcut. Masa mol. 28,05; p.t. —169,4°C; p.f. —103,9°C; d_4^{-102} 0,566; n_D^{-100} 1,363; densitate de vapori (aer=1) 0,9676; tensiune superficială la p.f. 16,5 dyn/cm; viscozitatea gazului la 0°C 90,7 μP; căldura de vaporizare la p.f. 115,39 cal/g; căldura de combustie 337,23 kcal/mol; temperatura critică 9,9°C; presiunea critică 50,5 atm; densitatea critică 0,227 g/cm³; coeficientul de expansiune termică (la presiune constantă între 0 şi 100°C) 0,003735/°C; limite de explozie în aer: limita inferioară 2,75%, limita superioară 28,6%.



Structura etenei

Diagrama schematică a aranjamentului orbital

Geometria moleculei de e. este relativ simplă, deoarece toţi cei şase atomi sînt plasaţi într-un plan. Bariera de energie de rotaţie în jurul legăturii duble carbon-carbon este suficient de mare pentru a menţine cei patru atomi de hidrogen ai e. într-o configuraţie rigidă. Molecula de e. este nepolară. Schema moleculei de e. dată de teoria orbitalilor moleculari, cea mai larg acceptată, este dată în figura în care legătura π este arătată schematic ca un nor de electroni situat deasupra şi dedesubtul planului celorlalţi cinci orbitali.

Proprietăţi chimice

E. dă uşor reacţii de adiţie. Se combină uşor cu reactanţi electrofili ca acizi, halogeni, agenţi de oxidare şi nu se combină cu reactanţi nucleofili ca reactivi Grignard şi baze. E. se hidrogenează la temperatură ordinară şi presiuni scăzute de hidrogen, în prezenţa platinei sau paladiului fin divizat. Catalizatorul Nichel Raney hidrogenează e. la temperaturi de 150...200°C şi presiuni ridicate. E. dă reacţii de alchilare cu hidrocarburile parafinice, formînd izoalcani utilizaţi drept combustibili pentru avioane, cu benzenul formînd etilbenzen, intermediar în producerea stirenului, şi cu derivaţii halogenaţi. Reacţiile decurg în prezenţă de acizi Lewis:

$$(CH_3)_3CH + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[550°C]{AlCl_3} (CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$$

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[100°C]{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3$$

$$(CH_3)_3CCl + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[0°C]{SnCl_4} (CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$$

În aceleaşi condiţii reacţionează cu clorurile acide:

$$C_2H_5COCl + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_2H_5COCH_2CH_2Cl$$

E. (99% +) polimerizează în prezenţă de peroxizi (peroxid de benzoil, di*terţ*-butil peroxidul) la presiune înaltă (1000—2500 atm) şi temperaturi ridicate (100...300°C). Dintre alchene, e. polimerizează cel mai greu. Procedeul Ziegler de presiune joasă (5—6 atm, 40...70°C) utilizează drept catalizator trietilaluminiu activat cu tetraclorură de titan. Dacă procesul decurge la 200 atm şi 200°C (sau 100°C în prezenţă de urme de nichel) rezultă cu randament ridicat 1-butenă:

$$(C_2H_5)_3AlCH_2CH_3 + C_2H_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_3AlCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_2AlH + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

$$(C_2H_5)_2AlH + C_2H_4 \rightarrow (C_2H_5)_2AlC_2H_5$$

Un proces de importanţă crescîndă este copolimerizarea etenă-propenă care duce la obţinerea unui cauciuc cu proprietăţi speciale (v. *Polimerizare*; *Copolimerizare*). Cu halogenii e. formează dihaloetani. Reacţia este rapidă cu clorul, reversibilă cu bromul şi reversibilă şi incompletă cu iodul. 1,2-Dicloroetanul astfel rezultat prin piroliză termică conduce la clorură de vinil. Adăugarea de oxigen la clorurarea e. (oxiclorurare) favorizează clorurarea prin substituţie:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + 1/2O_2 \rightarrow CHCl{=}CHCl + H_2O$$

$$CH_2{=}CH_2 + 2Cl_2 + O_2 \rightarrow CCl_2{=}CCl_2 + 2H_2O$$

Acizii halogenați se adiționează la e., ordinea reactivității fiind HCl > HBr > HI. Derivații halogenați ai e. se utilizează ca solvenți sau aditivi. Alcoolul etilic sintetic este produs prin absorbția e. în acid sulfuric 90—95%, formînd inițial un amestec de sulfați de etil care hidrolizează la alcool etilic și acid sulfuric diluat. Mai recent se realizează hidratarea directă a e. pe catalizator acid fosforic la 70 atm, 310—320°C. Adiția tetraclorurii de carbon la e. în prezență de concentrații mici de peroxid de benzoil, la 100 atm presiune de etenă, are loc simultan cu o polimerizare (A. N. Nesmeianov; R. Kh. Friedlina):

$$CCl_4 + nCH_2{=}CH_2 \rightarrow Cl_3C{-}(CH_2{-}CH_2)_nCl \quad (n = 1{-}6)$$

Produsul rezultat poate fi ușor hidrolizat la acizi halogenați. Monosulfura de clor și e. formează diclorodietilsulfura:

$$2CH_2{=}CH_2 + S_2Cl_2 \rightarrow (ClCH_2CH_2)_2S + S$$

E. reacționează cu aldehida formică (reacție Prins), în acid acetic, formînd trimetilenglicoldiacetat;

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2O + 2CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow CH_3COOCH_2CH_2CH_2COOCH_3 + H_2O$$

produs ce poate fi hidrolizat la 1,3-propandiol. Cu acidul hipocloros, e. formează etilenclorhidrină care poate fi convertită fie la etilenglicol prin hidroliză, fie la etilenoxid prin reacția cu alcalii:

$$CH_2{=}CH_2 + HOCl \xrightarrow[200\ atm]{20°C} CH_2OHCH_2Cl$$

Oxidarea catalitică directă a e. cu aer produce etilenoxid:

$$CH_2{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[300°C]{Ag} CH_2{-}CH_2 \quad (O)$$

E. adiționează ozon, dînd o ozonidă în general neizolabilă, datorită caracterului ei exploziv care după descompunere cu apa formează un amestec de acid formic și aldehidă formică:

$$CH_2{=}CH_2 + O_3 \rightarrow \text{(ozonidă)} \xrightarrow{HOH} HCOOH + CH_2O$$

E. în prezența unui amestec echimolecular de CO și H_2 cu catalizator dicobaltooctacarbonil, $Co_2(CO)_8$, formează aldehidă propionică:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[150{-}200\ atm]{120{-}140°C} CH_3CH_2CHO$$

Cu amilsodiu, e se metilează, formînd vinilsodiu, care cu dioxid de carbon formează acid acrilic (sub formă de sare de Na):

$$CH_2{=}CH_2 + NaC_5H_{11} \rightarrow CH_2{=}CHNa + C_5H_{12}$$

$$CH_2{=}CHNa + CO_2 \rightarrow CH_2{-}CH{-}COONa$$

Obținere

E. se realizează în cele mai multe cazuri prin reacții de eliminare ca: eliminarea apei din etanol prin încălzire cu acizi tari ca acidul sulfuric. Se formează intermediar eterul, sulfatul acid de etil, care la circa 170°C se descompune;

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2OSO_3H + H_2O$$

$$CH_3CH_2OSO_3H \rightarrow H_2SO_4 + CH_2{=}CH_2$$

eliminarea apei din etanol în fază de vapori pe un catalizator de alumină sau acid fosforic pe suport la 300...350°C, procedeu aplicat industrial; eliminarea hidracizilor din derivați halogenați cu hidroxid de potasiu în alcool;

$$CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CH_2 + HCl$$

eliminarea halogenului din derivați 1,2-dihalogenați la tratarea cu zinc în alcool sau acid acetic:

$$CH_2BrCH_2Br + Zn \rightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$$

E. rezultă în cantități mari, industrial, prin reacții de descompunere termică a hidrocarburilor, piroliză și cracare. Prin degradarea Hofmann a hidroxidului de trimetiletilamoniu se formează e.:

$$(CH_3)_3NC_2H_5OH \rightarrow (CH_3)_3N + CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Alcoolul metilic, la 300°C, pe catalizatori zeoliți de tip HZSM, conduce la e. prin intermediar dimetileter;

$$2CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

E. mai poate rezulta din gazul de sinteză, la 280...350°C și 10 atm, pe catalizatori oxizi de fier, de mangan sau pe ruteniu.

Fabricarea e.: La începutul secolului XX, e. din gazul de la cocsificarea cărbunilor (1,8—2,0%) era transformată în alcool etilic prin tratare cu acid sulfuric. Prin 1925 separarea la temperaturi scăzute a gazelor de cocserie a permis obținerea unei fracții cu 35—45% e., fracție utilizată pentru obținerea alcoolului etilic și a dicloroetanului. Urmează în jurul anilor 1930 fabricarea de e. de puritate înaltă, necesară fabricării polietilenei, prin deshidratarea catalitică a etanolului. Dar procesele principale de fabricare a cantităților foarte mari de e. necesare chimizării sale sînt piroliza fracțiilor de petrol și în mai mică măsură cracarea catalitică (v. *Piroliză*; *Cracare*). Producția de e. este bazată pe procedee energo-intensive și ca atare se urmărește să se obțină cu randament maxim olefine și, în proporție mică, metan și benzine de piroliză C_{5+}. În SUA, cca 44% din energia primară pentru sectorul chimic se consumă pentru producția de amoniac, e. și clor, 56% pentru producerea a peste 1000 de alte produse anorganice sau organice. La piroliza hidrocarburilor în prezență de vapori de apă au loc următoarele reacții principale:

— ruperea legăturilor C—C cu formarea unei olefine și a unei hidrocarburi parafinice:

$$C_{(m+n)}H_{2(m+n)} \rightleftharpoons C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}$$

— dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice cu formare de olefine:

$$C_pH_{2p+2} \rightleftharpoons C_pH_{2p} + H_2$$

Ambele reacții sînt puternic endoterme și au loc printr-un mecanism radicalic descris de Rice. În realitate, reacțiile care au loc la piroliza hidrocarburilor sînt mult mai complexe. Produsele primare ce se formează din reacțiile de mai sus sînt transformate în alte produse, ca urmare a unor reacții secundare, dintre care amintim: a) descompunerea hidrocarburilor olefinice cu formare de metan și acetilene; b) hidrogenarea olefinelor la parafine și dehidrogenarea olefinelor în diolefine și acetilene; c) condensarea olefinelor și diolefinelor cu formare de hidrocarburi aromate; d) condensarea ciclurilor aromatice între ele sau în prezența diolefinelor cu formare de cocs. Conform cerințelor termodinamice și cinetice, procesul de piroliză este influențat de temperatură, timp de staționare, presiune, raport abur/materie primă etc. Într-un reactor tubular, cum este reactorul de piroliză, nu se poate vorbi de o temperatură de reacție, ci de un profil de temperatură. În general, temperatura crește de la 600°C la intrare în zona de radiație pînă la 850°C la ieșire. Timpul de staționare este mai important în cazul materiilor prime lichide. Ideal ar fi ca materia primă să fie adusă instantaneu la temperatura de reacție, ceea ce nu e realizabil practic. În principiu, cu cît se reduce timpul de staționare cu atît selectivitatea în etenă crește. Cuptoarele de piroliză actuale funcționează cu timpi de staționare între 0,2 și 0,3 s. Tendința este însă de a reduce acest timp la 0,01—0,1 s. Formarea e. este favorizată de presiuni scăzute. Din această cauză presiunea la ieșirea din serpentina de reacție este puțin superioară presiunii atmosferice. Presiunea la intrare depinde de pierderea de presiune în serpentină, respectiv de geometria țevilor de reacție. Ea este cuprinsă între 2 și 4 at. Pentru a reduce presiunea parțială a hidrocarburilor în materia primă se injectează abur de diluție. Raportul abur/materie primă este funcție de natura alimentării. El variază de la 0,2—0,3, în cazul hidrocarburilor gazoase, la 0,5—0,6, în cazul benzinei și 0,8—1, la piroliza motorinei. O variabilă globală care cuprinde influența tuturor variabilelor de mai sus este severitatea de cracare. Tendința pe plan mondial este de a se lucra cu severități de cracare ridicate. Creșterea severității de cracare s-a realizat prin ridicarea temperaturii, concomitent cu scurtarea timpului de staționare a materiei prime în reactorul de piroliză și reducerea presiunii parțiale a hidrocarburilor, ceea ce a condus la selectivități sporite și randamente mari în etenă. În tabelul 1 se arată randamentele în diferite produse la piroliza unei benzine în condiții de severitate joasă și ridicată. Se observă că randamentul în e. crește apreciabil cu creșterea severității de cracare, dar odată cu aceasta crește și cantitatea de fracții grele (ulei combustibil), iar durata de funcționare între 2 decocsări succesive ale reactorului scade ca urmare a depunerilor de cocs. Drept materie primă pentru piroliză se poate utiliza o gamă largă de hidrocarburi, începînd cu etan, propan, butan și mergînd pînă la fracții petroliere lichide (benzine, petrol, motorină). Randamentul în e. crește cu cît masa moleculară a materiei prime este mai scăzută, respectiv cu cît raportul hidrogen/carbon este mai ridicat. La piroliza fracțiilor petroliere lichide, cresc mult randamentele în subproduse și mai ales cel de benzină de piroliză și ulei combustibil. În tabelul 2 se prezintă randamentele în produse de piroliză în funcție de natura alimentării, în condiții de severitate ridicată și cu recircularea etanului. La piroliza etanului se obține un randament ridicat în e. și hidrogen, întrucît predomină reacția de dehidrogenare a etanului. Randamentele în celelalte produse sînt foarte mici. La piroliza propanului, pe lîngă e. se obțin cantități importante de metan și propenă. Pe măsura trecerii la materii prime lichide crește mult cantitatea de benzină de piroliză și mai ales cea de ulei combustibil. Consumul de materie primă pe tona de e. crește de la 1,28 t, în cazul etanului, la 2,38, în cazul propanului și la 2,98 t, la piroliza benzinei. În SUA, care dispune de zăcăminte importante de gaz natural, se utilizează încă pe scară largă piroliza etanului și a propanului (circa 60% din e. se obține pe această cale). În Europa și Japonia se folosesc în special fracțiuni lichide. Butanul nu este utilizat frecvent pentru piroliză ci pentru alte scopuri petrochimice (cauciuc sintetic). Benzinele utilizate diferă mult ca densitate, interval de fierbere și analiză PONA. La un conținut ridicat de parafine (nu *i*-parafine) se obțin randamente mari în e. *i*-Parafinele favorizează formarea propenei, iar naftenele — a butadienei. Motorinele se utilizează în măsură redusă ca materie primă pentru piroliză. Alegerea materiei prime constituie una din problemele cele mai importante. Randamentul în e., distribuția produselor secundare cît și întreaga concepție a instalației variază în funcție de materia primă utilizată. Schemele de obținere a e. nu diferă atît de mult de tehnologia aplicată, cît de materia primă supusă pirolizei. În fig. 1 sînt prezentate comparativ schemele folosind ca materie primă etan, propan și benzină. Se observă că complexitatea instalației crește cu

Tabelul 1

Randamente în produse la piroliza unei benzine în condiții de severitate joasă și ridicată (% gr.)

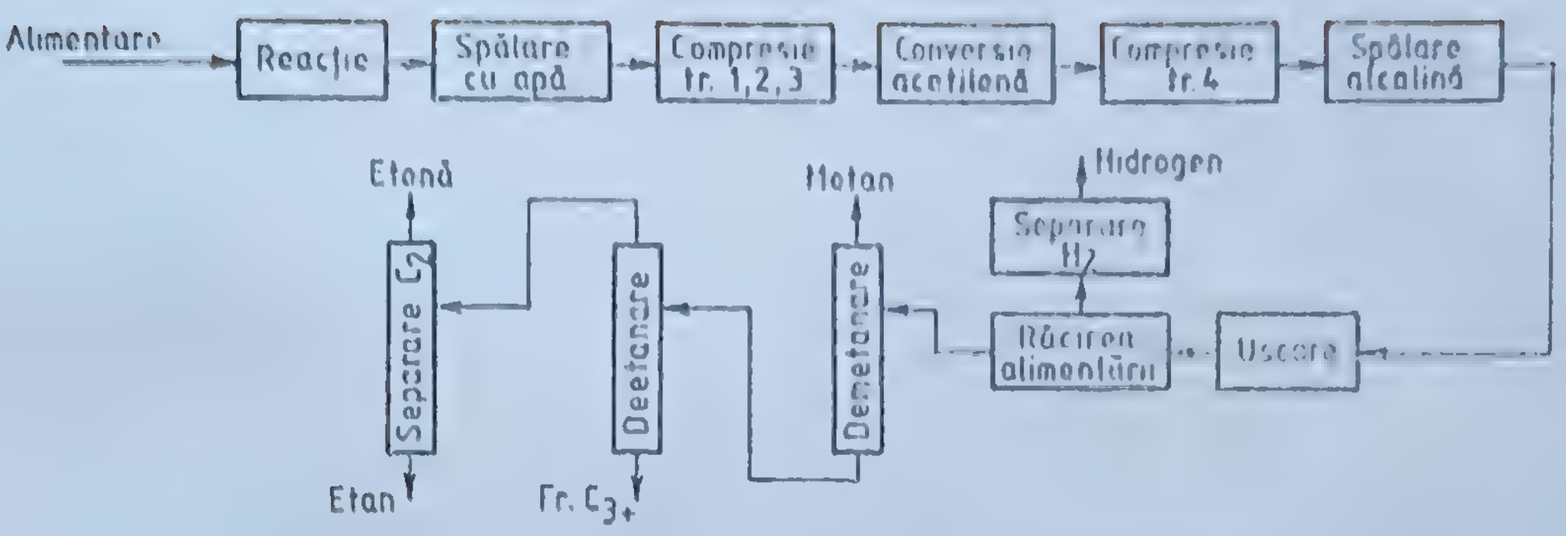
Randamente	Severitate de cracare	
	Joasă	Ridicată
Metan	10,3	15,0
Etenă	25,8	31,3
Etan	3,3	3,4
Propenă	16,0	12,1
Butadienă	4,5	4,2
Butene	7,9	2,8
BTX	10,0	13,0
Fracție C_5—200°C	17,0	9,0
Ulei combustibil	3,0	0,0
Hidrogen (plus C_2H_2, C_3H_4, C_3H_8)	2,2	3,2
Total:	100,0	100,0

Tabelul 2

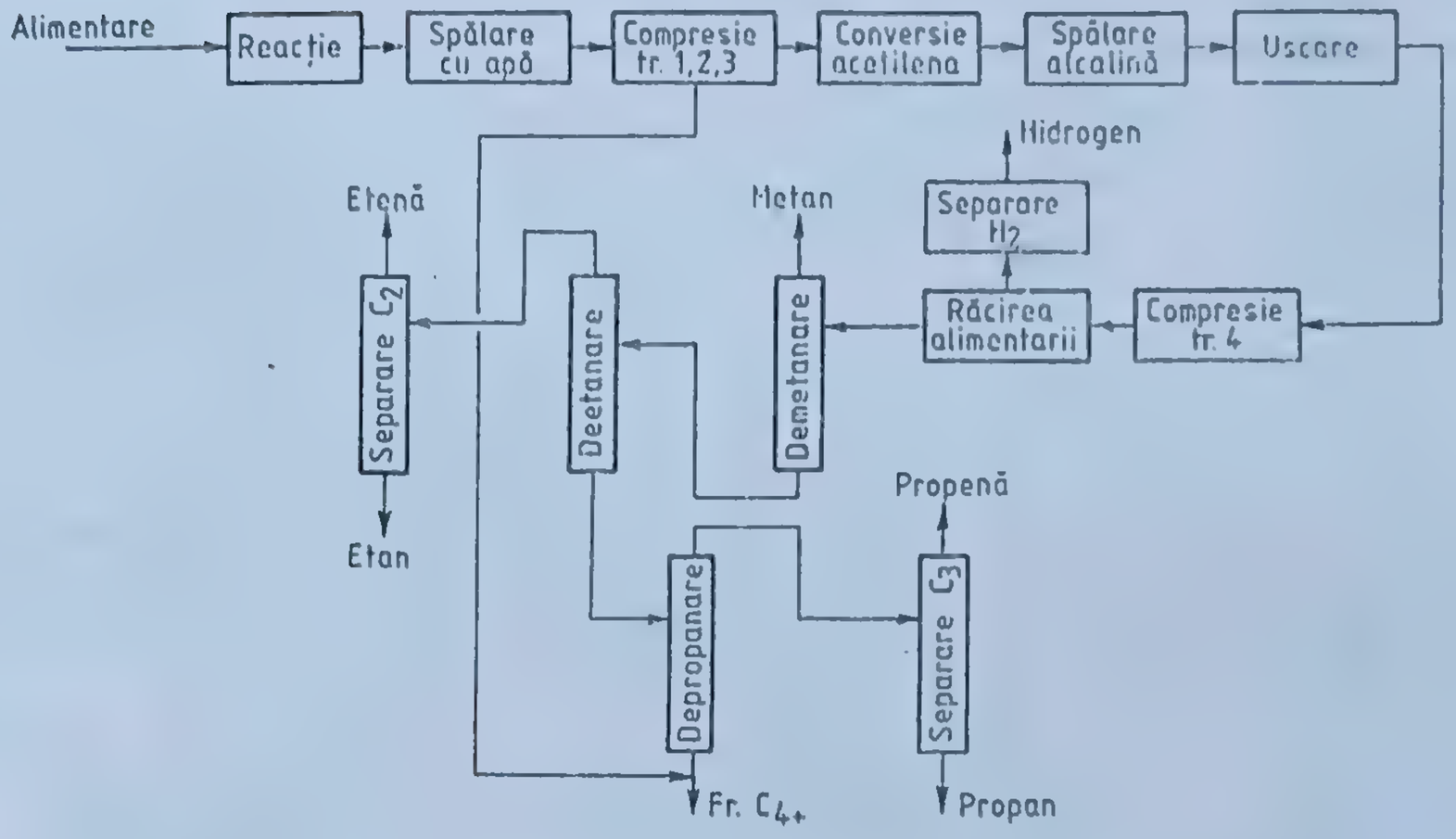
Randamente în produse în funcție de natura alimentării (% gr.)

Alimentare / Produse	Etan	Propan	Butan	Benzină	Rafinat C_6—C_8	Motorină
Hidrogen (95% vol.)	8,8	2,3	1,6	1,5	1,3	0,9
Metan	6,3	27,3	22,0	17,2	15,0	11,2
Etenă	77,8	42,0	40,0	33,6	29,6	26,0
Propenă	2,8	16,8	17,3	15,6	19,7	16,1
Butadienă	1,9	3,0	3,5	4,5	5,0	4,5
Alte hidrocarburi C_4	0,7	1,3	6,8	4,2	8,2	4,8
Benzină C_5—200	1,7	6,6	7,1	18,7	17,7	18,4
— benzen	0,9	2,5	3,0	6,7	4,7	6,0
— toluen	0,1	0,5	0,8	3,4	2,7	2,9
— xileni + EB	—	—	0,4	1,8	1,2	2,2
— nearomate	0,7	3,6	2,9	6,8	9,1	7,3
Ulei combustibil	—	0,5	1,7	3,5	3,5	18,1
Total:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

a



b



c

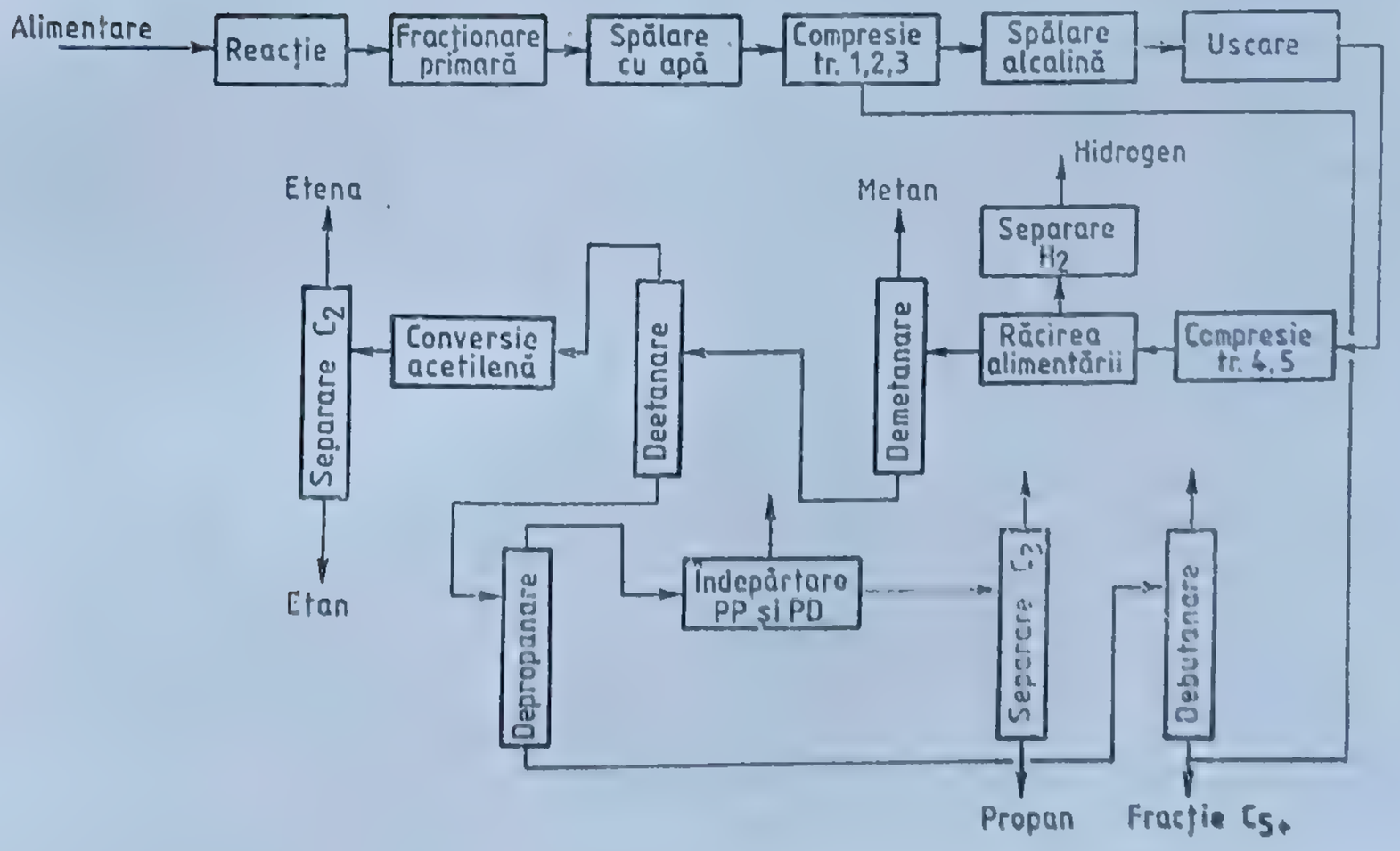


Fig. 1. Comparația schemelor folosind diferite materii prime :
a — piroliza etanului ; *b* — piroliza propanului ; *c* — piroliza benzinei.

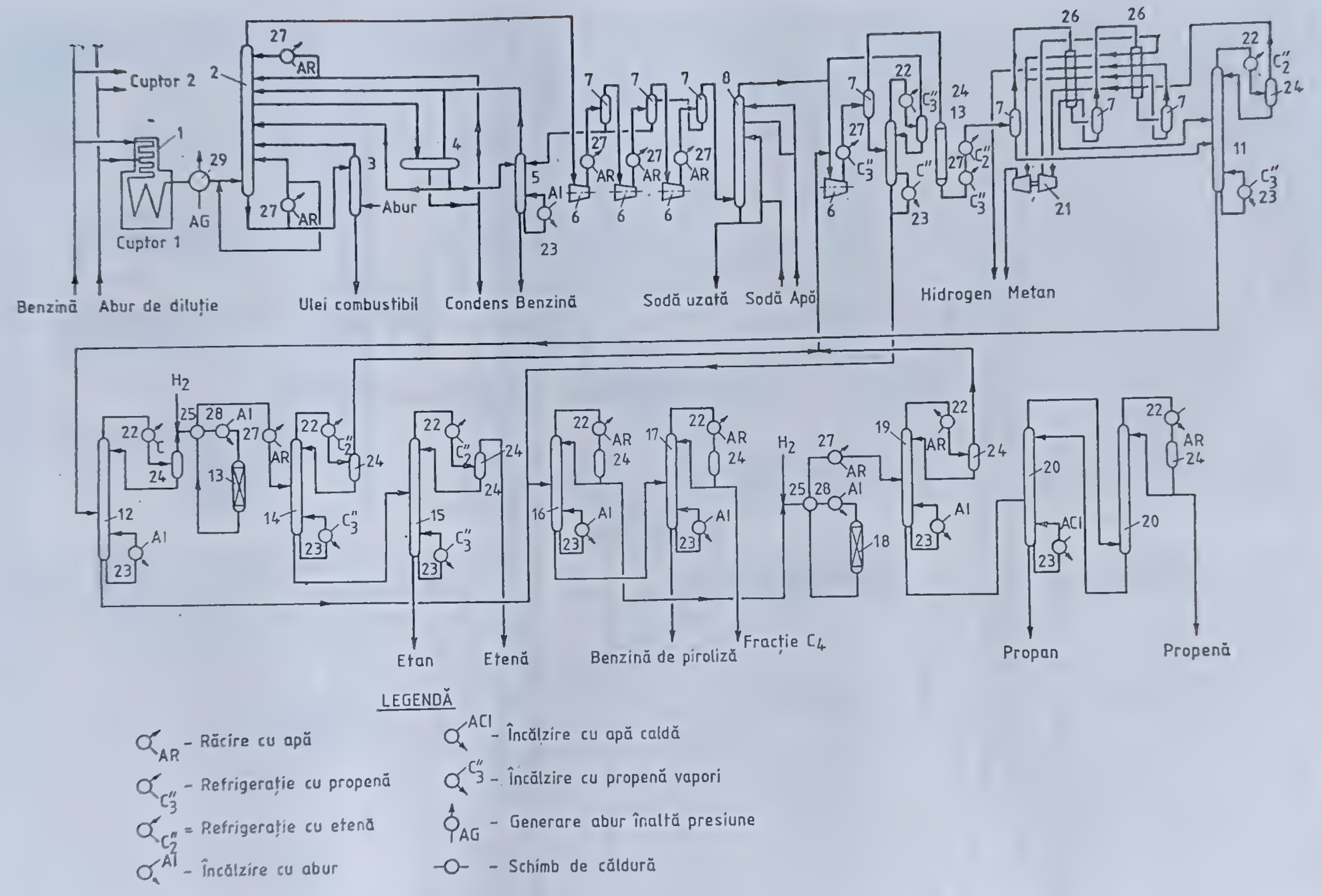


Fig. 2. Schema simplificată a instalației de obținere a etenei prin piroliză :

1 — cuptor de piroliză ; 2 — coloană de fracționare primară ; 3 — coloană de stripare ulei ; 4 — separator benzină — apă ; 5 — coloană stripare benzină ; 6 — compresor ; 7 — vas separator ; 8 — coloană de spălare cu sodă ; 9 — coloană de stripare comprimat ; 10 — uscător ; 11 — coloană de demetanare ; 12 — coloană de deetanare ; 13 — reactor de conversie a acetilenei ; 14 — coloană de demetanare 2 ; 15 — coloană se separare etenă — etan ; 16 — coloană de depropanare ; 17 — coloană de debutanare ; 18 — reactor de conversie a metilacetilenei și propadienei ; 19 — coloană de deetanare 2 ; 20 — coloană de separare propenă — propan ; 21 — turboexpandor — compresor ; 22 — condensator ; 23 — refierbător ; 24 — vas de reflux ; 25 — schimbător de căldură ; 26 — schimbător de căldură multiflux ; 27 — răcitor ; 28 — preîncălzitor ; 29 — generator de abur.

creşterea masei moleculare a materiei prime. Din păcate însă alegerea materiei prime trebuie să ţină seama şi de disponibilităţi. În conformitate cu cerinţele termodinamice şi cinetice ale reacţiilor de piroliză, materia primă trebuie adusă într-un timp cît mai scurt pînă la temperatura de reacţie de 800...860°C, în funcţie de natura alimentării (creşte cu scăderea masei moleculare). Pentru a răspunde acestui imperativ s-au propus diferite procedee care diferă în special prin modul în care este transmisă căldura, şi anume: prin suprafaţă de transfer (cuptoare tubulare), prin combustie parţială sau cu arc electric. Singurul procedeu aplicat pe scară largă este procedeul cu cuptor tubular. În fig. 2 se prezintă o schemă foarte simplificată a unei instalaţii de piroliză a benzinei cu separarea gazelor. Materia primă intră în zona de convecţie a cuptorului de piroliză unde este preîncălzită, apoi diluată cu abur, vaporizată şi preîncălzită în continuare pînă la 600°C, temperatură cu care intră în zona de radiaţie a cuptorului. În zona de convecţie, situată în partea superioară a cuptorului, preîncălzirea are loc pe seama căldurii conţinute în gazele arse înainte de a fi evacuate la coş. În această zonă are loc totodată preîncălzirea apei de alimentare a cazanelor de abur, precum şi supraîncălzirea aburului generat pe seama căldurii efluentului de reacţie. În zona de reacţie temperatura materiei prime creşte în lungul serpentinei pînă la circa 840°C. Aici au loc reacţiile endoterme de cracare. Zona de radiaţie ocupă partea inferioară a cuptorului, iar căldura necesară reacţiilor este transmisă prin radiaţie de la pereţii încălziţi de flacăra arzătoarelor montate în pereţi sau podea. La ieşirea din cuptor efluentul este răcit brusc în 2 etape. În prima etapă răcirea se face indirect pînă la 450°C într-un recuperator în care se generează abur de înaltă presiune (100 at), iar în etapa a 2-a gazele sînt răcite în continuare, pînă la circa 250°C, folosind în acest scop fracţiunile grele ce rezultă la piroliză. În fig. 3 se prezintă o vedere izometrică a unui cuptor de piroliză

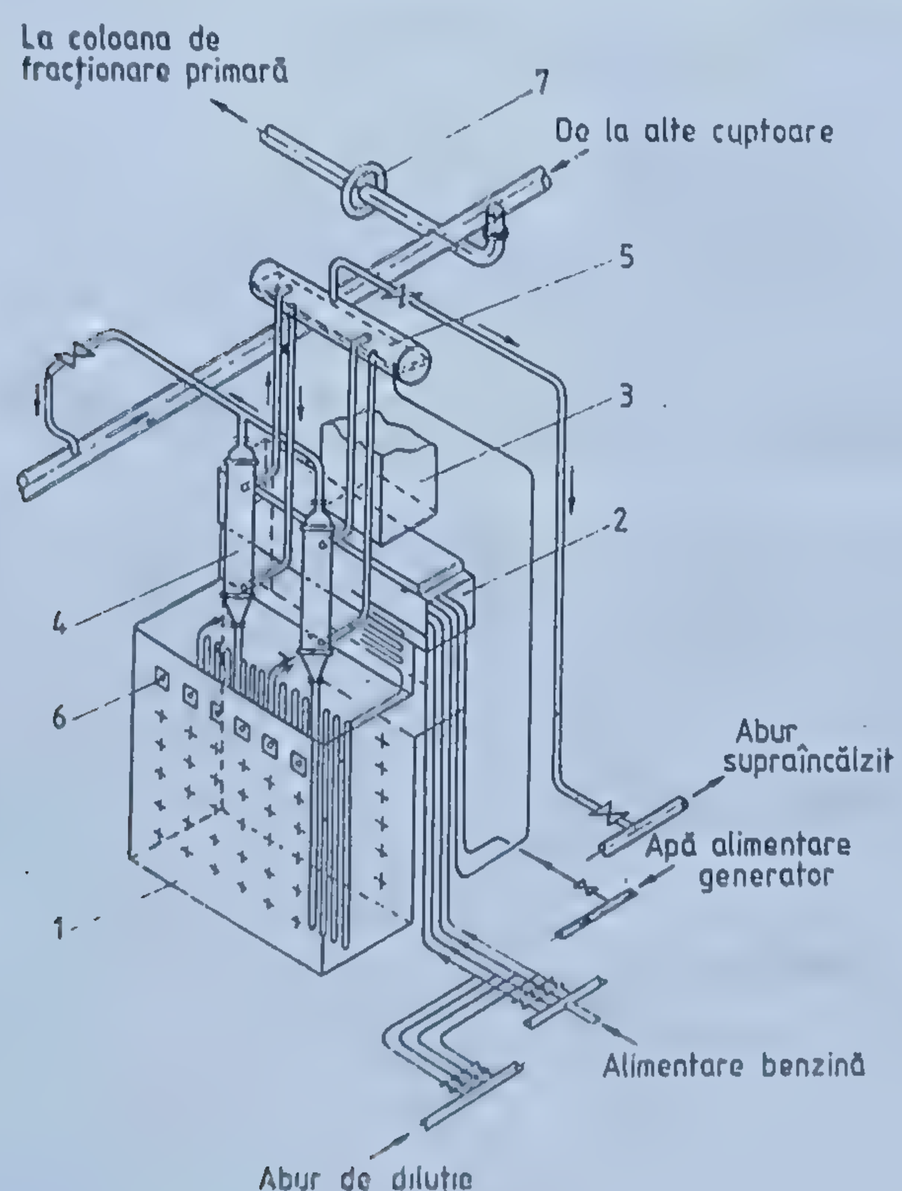


Fig. 3. Schema izometrică a unui cuptor de piroliză: 1 — zonă de radiaţie; 2 — zonă de convecţie; 3 — coş de fum; 4 — răcitor de gaz cracat; 5 — generator de abur; 6 — arzătoare laterale; 7 — sistem răcire bruscă.

cu ţevi verticale împreună cu răcitorul de gaz cracat şi cazanul recuperator de abur. Gazele de piroliză sînt răcite apoi într-o coloană aşa-numită de „fracţionare primară", unde se separă la bază fracţiunile grele (ulei combustibil), iar mai sus o fracţie de benzină de piroliză şi apa provenită din condensarea aburului de diluţie. Răcirea se face prin spălare în circuit închis, în partea de jos cu fracţiuni grele, iar în partea de sus cu benzină şi apă. Excesul de apă, benzină de piroliză şi ulei combustibil se evacuează continuu, apa servind pentru generarea aburului de diluţie după o prealabilă purificare de fracţiunile petroliere conţinute. Amestecul gazos, care părăseşte coloana de vîrf, conţine un număr mare de constituenţi (hidrogen, metan, etenă, etan, propenă, propan şi hidrocarburi C_{4+}) care trebuie separaţi şi purificaţi. Separarea lor prin fracţionare nu se poate face decît prin lichefierea lor. Ţinînd seama însă că unii dintre constituenţi au temperaturi de fierbere foarte coborîte la presiunea atmosferică (—161,6°C a metanului, —103,7°C a e., —88,9°C a etanului), condensarea lor la presiune normală reclamă temperaturi extrem de scăzute. De aceea condensarea lor trebuie făcută la presiuni pînă la 33 at şi la temperaturi ce pot fi realizate cu un circuit frigorific de e. şi propenă (pînă la —100°C). Comprimarea gazelor pînă la presiunea necesară separării se realizează cu compresoare centrifugale în mai multe trepte (4 sau 5). Între treptele de compresie se separă fracţiunile lichefiate, din care se elimină prin stripare hidrocarburile uşoare, ce se recirculă. Înainte de ultima treaptă de compresie, gazele sînt desulfurate prin spălare cu soluţie de NaOH. În acest fel se elimină şi CO_2. Gazele sînt uscate apoi pînă la un conţinut de umiditate sub 5 ppm pentru a evita formarea gheţii în cursul separării ulterioare la temperaturi scăzute. În schema clasică produsele se separă în ordinea crescătoare a punctelor de fierbere, şi anume: demetanare, deetanare, depropanare, debutanare. La vîrful coloanei de demetanare refluxul de metan lichid se realizează prin vaporizarea e. din circuitul frigorific (—98°C). Metanul necondensat, după un schimb de căldură cu gazul de piroliză care se răceşte, este destins într-un turboexpandor, răceşte din nou gazul de piroliză şi este apoi comprimat la presiunea necesară reţelei de combustibil. Separarea hidrogenului de concentraţie pînă la 95% vol. (necesar conversiei acetilenelor din gaze şi hidrotratării benzinelor de piroliză) reclamă o răcire mai avansată (pînă la —168°C), răcire ce se realizează prin vaporizarea metanului lichid din separatorul de hidrogen şi detenta gazelor (efect Joule-Thompson). Această răcire se face de regulă în schimbătoare de căldură de tip multiflux, cu plăci din aluminiu, introduse într-o cutie rece *cold box*. Produsul de la baza coloanei de demetanare este supus operaţiei de deetanare în care se separă la vîrful coloanei fracţia C_2 (e. — etan), iar în bază fracţia C_{3+}. Înainte de separarea fracţiei C_3 în componenţi trebuie eliminată acetilena conţinută în fracţie prin hidrogenare selectivă pe catalizator. După hidrogenare fracţia conţine hidrogen în exces şi metan introdus cu hidrogenul. De aceea ea trebuie supusă operaţiei de demetanare secundară. Etanul separat în baza coloanei de separare etan — e. este recirculat la piroliză după evaporare şi folosirea lui ca mediu refrigerent pentru răcirea gazelor de piroliză. Fracţia C_{3+} de la baza coloanei de deetanare este supusă operaţiei de depropanare. Fracţia C_3 obţinută la vîrful coloanei este hidrogenată selectiv pe catalizator în vederea saturării metilacetilenei şi propadienei conţinute, după care este separată în cei 2 constituenţi (propenă şi propan). Propanul se recirculă la piroliză. De la baza coloanei de depropanare fracţia C_{4+} intră în coloana de debutanare, unde pe vîrf se obţine fracţia C_4, iar în bază — fracţia C_5, care se amestecă cu benzina separată în coloana de fracţionare primară constituind benzina de piroliză. Presiunile în diferitele coloane de separare se determină ţinînd seama de mediul de răcire folosit în condensator. Pînă în 1960, reactoarele de piroliză erau construite pentru a opera la timp de staţionare de ordinul a 1 s şi severitate relativ joasă. Ţevile din zona de radiaţie erau dispuse

orizontal, susținute pe console, ceea ce conducea adesea la deformarea lor datorită fluajului. Odată cu creșterea severității de craeare (scăderea timpului de staționare la 0,2—0,3 s concomitent cu creșterea temperaturii) s-a impus utilizarea de țevi verticale. Serpentinele de reacție sînt suspendate în partea lor superioară printr-o tijă articulată prevăzută cu o contragreutate sau un sistem cu resort și ghidate în partea inferioară. Astfel, suporții nu mai sînt expuși direct flăcării, fiind în afara zonei radiante a cuptorului. În fig. 4 se reprezintă cîteva tipuri mai comune de aranjare a țevilor ce formează serpentină de reacție. Diametrul interior al țevilor este cuprins între 65 și 125 mm, în funcție de numărul de serpentine în cuptor, care este de cele mai multe ori un multiplu de 4 (4, 8, 16 sau 32) dispuse într-un singur șir sau în 2 șiruri paralele. Materialul din care sînt confecționate țevile în zona de radiație este oțel puternic aliat, conținînd 20—30% nichel și 25—30% crom, avînd în vedere că suprafața exterioară a țevii poate atinge temperaturi de 1100°C. Țevile sînt fabricate prin centrifugare și prelucrate în interior pentru a îndepărta neregularitățile ce facilitează carburarea metalului. În zona de convecție, țevile sînt din Incalloy în zona expusă temperaturii înalte a gazelor de ardere, și din oțel obișnuit în zonele cu temperaturi mai scăzute. Aportul de căldură în cuptor se asigură cu arzătoare laterale dispuse în pereții verticali ai cuptorului așa-zise „radiante" (cu flacără scurtă) sau cu arzătoare de podea. Combustibilul utilizat poate fi gazos (în cazul arzătoarelor de perete) sau mixt gaz — lichid (în cazul arzătoarelor de podea). În fig. 5 se prezintă cîteva moduri de dispunere a arzătoarelor. La ieșirea din zona de radiație gazele sînt răcite brusc pînă la 350...450°C, pentru a evita continuarea reacțiilor secundare ce conduc la produse nedorite. În acest scop se utilizează de regulă răcitoare tubulare verticale, montate direct pe cuptor, pentru ca legătura să fie cît mai scurtă. În spațiul dintre țevi se generează abur de înaltă presiune. Ele sînt de construcție specială, avînd în vedere că placa tubulară inferioară este supusă la temperaturi de intrare de peste 800°C. Cu toate precauțiile ce se iau pentru a limita formarea cocsului, cu timpul, în interiorul țevilor de reacție se depune cocs. Ca urmare, după anumite perioade de timp cuptorul trebuie oprit pentru a se face decocsarea țevilor. Această operație are loc prin arderea cocsului cu un amestec de aer și abur. Durata între 2 decocsări succesive depinde de natura materiei prime și de severitatea de cocsare fiind de 2—3 luni în cazul pirolizei etanului și de 1—2 luni în cazul pirolizei benzinei. Sistemul de separare a gazelor de piroliză poate fi realizat, de asemenea, în mai multe alternative, combinînd în diferite moduri fazele de fracționare și de îndepărtare a acetilenelor prin hidrogenare. Față de schema clasică prezentată în fig. 2, într-o alternativă se face întîi deetanarea gazelor de piroliză, fiind necesară în acest caz comprimarea la un nivel înalt de presiune numai a unei părți din gaz. Hidrogenarea acetilenei se realizează în fluxul C_3_ de la vîrful coloanei de deetanare cu hidrogenul prezent în gaze. CO prezent și el în gazele de piroliză acționează ca un moderator al reacției catalitice de hidrogenare. Gazele fiind diluate cu metan, „ambalarea" reacției datorită exotermicității este mai puțin probabilă. Într-o altă alternativă gazele de piroliză ce părăsesc treapta a 3-a de compresie sînt supuse întîi operației de depropanare. Fracția C_3_ de la vîrful coloanei este comprimată în treapta a 4-a de compresie și supusă apoi operației de hidrogenare selectivă a acetilenei, tot cu hidrogenul prezent în gaze. Fazele următoare: demetanare, de-

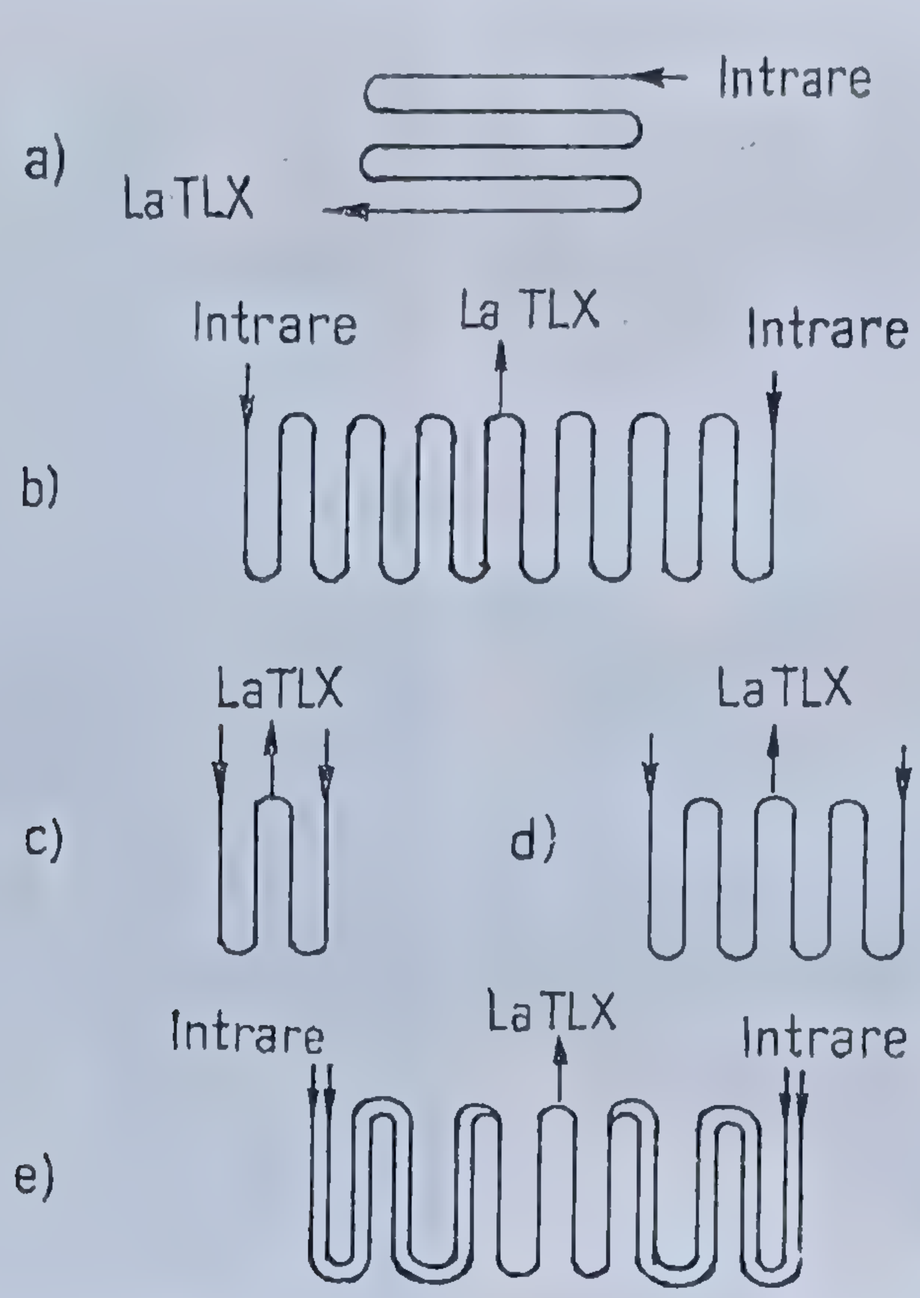


Fig. 4. Tipuri de serpentine de piroliză:
a — serpentină cu țevi orizontale; *b* — serpentină cu țevi verticale; *c* — serpentină tip U; *d* — serpentină tip W; *e* — serpentină arborescentă.

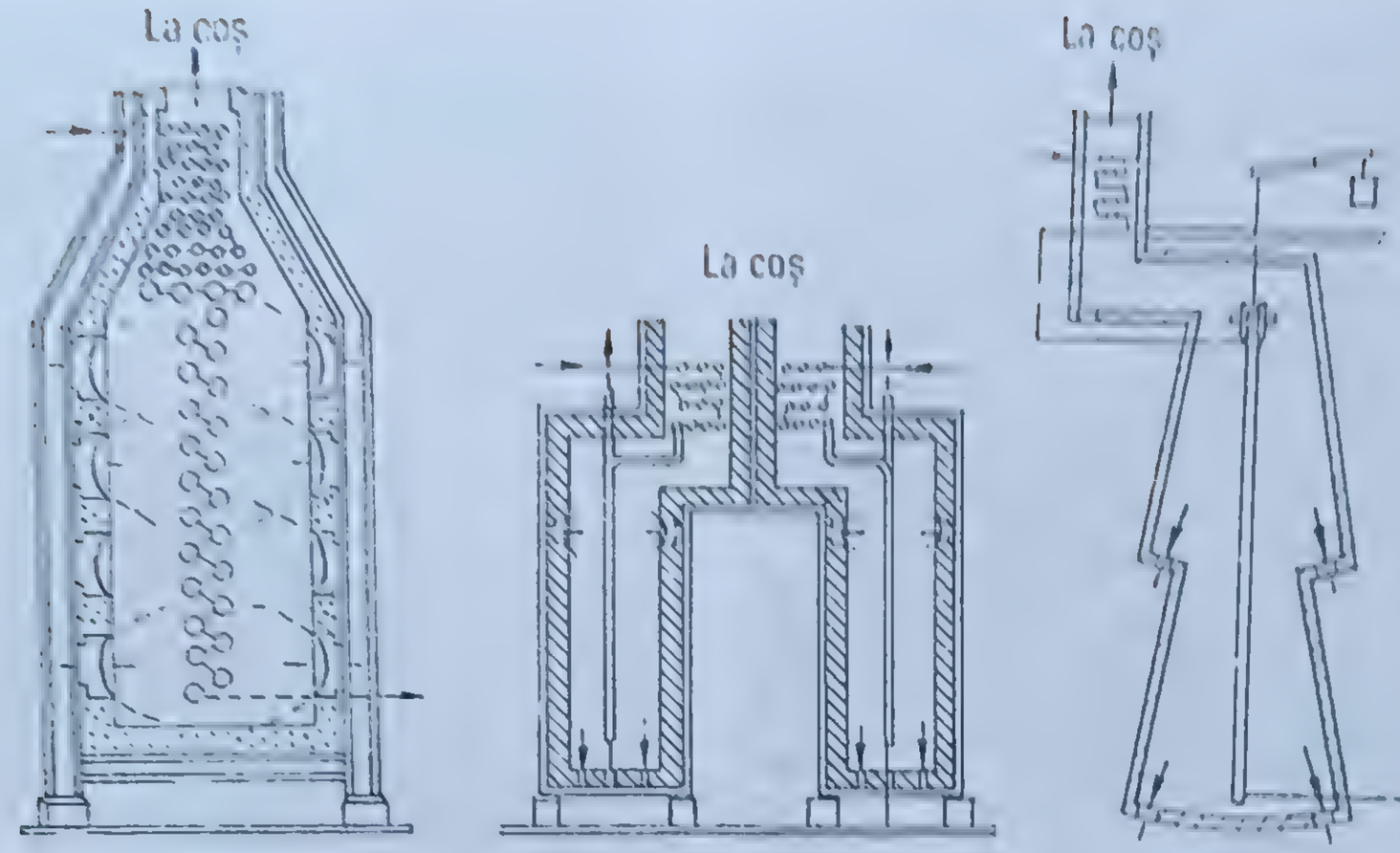


Fig. 5. Tipuri de cuptoare de piroliză :
a — cuptor cu țevi orizontale în șir dublu cu arzătoare de perete (radiante) ; *b* — cuptor cu țevi verticale într-un singur șir cu arzătoare laterale și de podea ; *c* — cuptor în terase cu țevi verticale într-un singur șir și arzătoare de podea.

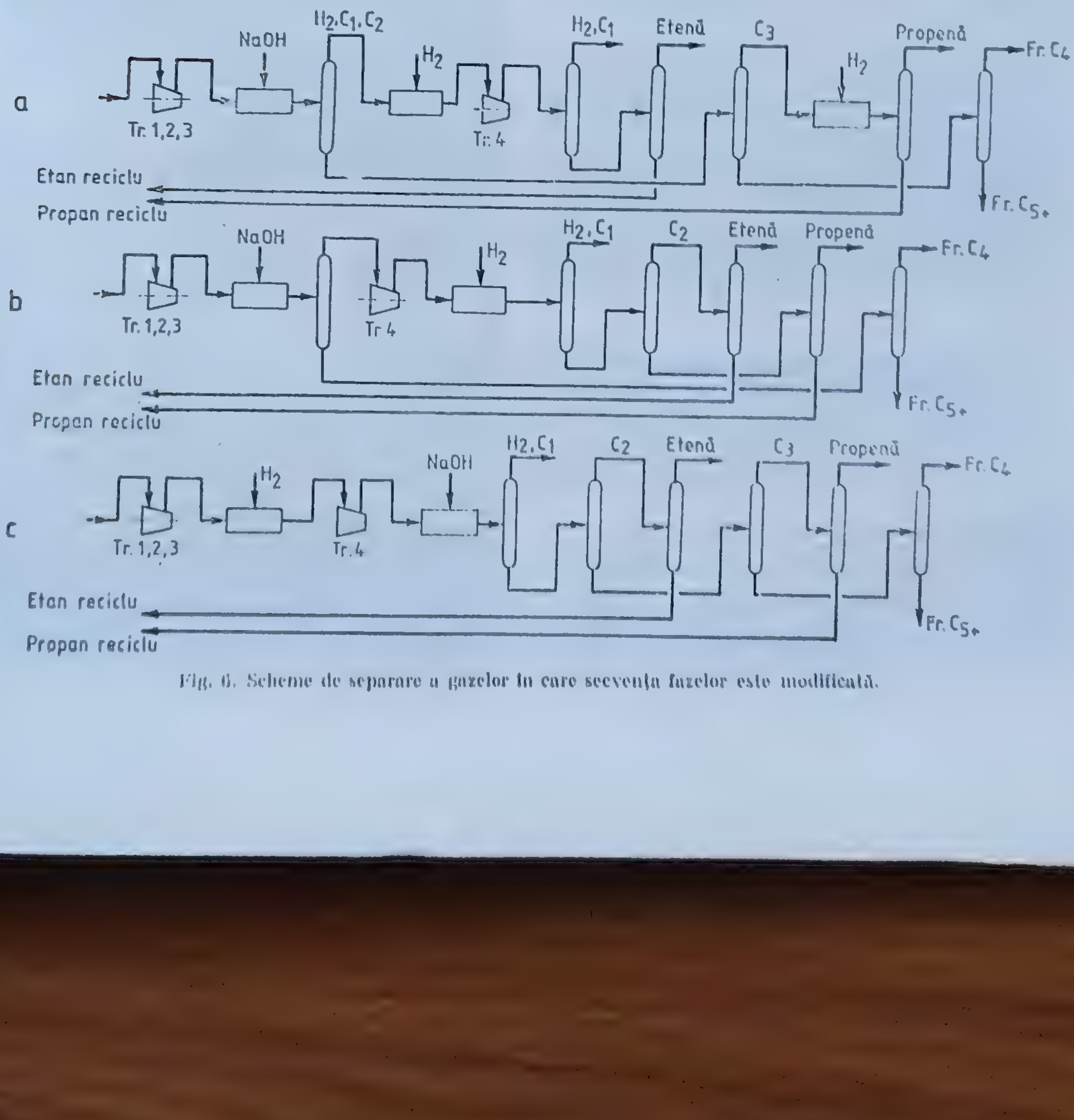


Fig. 6. Scheme de separare a gazelor în care secvența fazelor este modificată.

etanare, sînt similare celor din schema denumită clasică. Atunci cînd nu se urmăreşte recuperarea butadienei, hidrogenarea acetilenelor se face în fluxul global de gaze, apoi produsele sînt separate după schema clasică. În prezent, cca 40% din instalaţiile de piroliză utilizează hidrogenarea acetilenelor în fracţiile C_2 şi C_3 (ca în schema clasică) cu hidrogen din afară, iar restul de 60% din instalaţii realizează hidrogenarea acetilenei în prezenţa hidrogenului conţinut în gaze, în una din alternativele de mai sus (în fracţie C_2–, C_3– sau globală). În fig. 6 se prezintă cîteva scheme de separare a gazelor în care secvenţa fazelor este diferită. În prima schemă se face întîi deetanarea gazelor, în cea de a 2-a întîi depropanarea, iar în ultima întîi demetanarea (ca în schema clasică, dar conversia acetilenelor se realizează în flux global, înainte de separarea gazelor). În unele scheme se foloseşte principiul pompei termice la faza de separare etan — e. (vaporii din vîrful coloanei sînt comprimaţi şi condensaţi în refierbător). În alte scheme, pompa termică este extinsă şi la fazele de depropanare sau separare propan—propenă. Pompa termică, la rîndul ei, poate fi independentă sau cuplată cu compresorul frigorific de etenă sau propenă. În tabelul 3 se prezintă consumul specific de combustibil şi

Tabelul 3

Consumuri specifice de combustibil şi total energie la piroliza diferitelor materii prime (pe tona de etenă)

Materia primă	Combustibil, Gcal/t		Total energie, Gcal/t		
	Disponibil	Necesar	Consumată	Recuperată	
				Gcal/t	%din total
Etan	3,52	4,77	5,39	3,36	62
Propan	7,46	6,34	6,83	3,43	50
Benzină	7,42	6,08	7,46	5,66	76
Motorină DA	16,96	7,04	10,06	6,85	68

energie pe tona de e. la piroliza diferitelor materii prime. Deşi instalaţiile de producere a e. prin piroliza hidrocarburilor sînt mari consumatoare de energie, o mare parte din necesar se acoperă din energiile recuperate sub formă de abur, gaze şi ulei combustibil. Ele pot deveni şi exportatoare de energie, ca urmare a cantităţilor mari de combustibil lichid ce se obţin la piroliza fracţiilor petroliere grele. Capacitatea medie a instalaţiilor de piroliză în Europa a crescut de la 50 000 t/an e, în 1960, pînă la circa 450 000 t/an în prezent. Investiţiile necesare realizării unei instalaţii de piroliză depind în mare măsură de materia primă utilizată şi de capacitatea de producţie. În tabelul 4 se prezintă costurile de investiţii

Tabelul 4

Costuri relative de investiţii pentru realizarea unei instalaţii de piroliză funcţie de natura alimentării

Capacitate mii t/an etenă / Alimentare	225	450	675
Etan	61	103	141
Propan	78	131	180
Benzină DA	100	168	232
Motorină DA	110	185	256
Motorină de vid	118	199	275

în funcţie de natura alimentării şi capacitate luînd drept bază o instalaţie de piroliză a benzinei cu o capacitate de 225 000 t/an e. Costul e. produse depinde de costul materiei prime, consumul de utilităţi, valoarea investiţiilor şi într-o mare măsură de valorificarea produselor secundare. În special în cazul utilizării ca materii prime de fracţiuni lichide, valorificarea tuturor subproduselor este de o importanţă deosebită. În fig. 7 se prezintă preţul de cost al e. funcţie de valorifi-

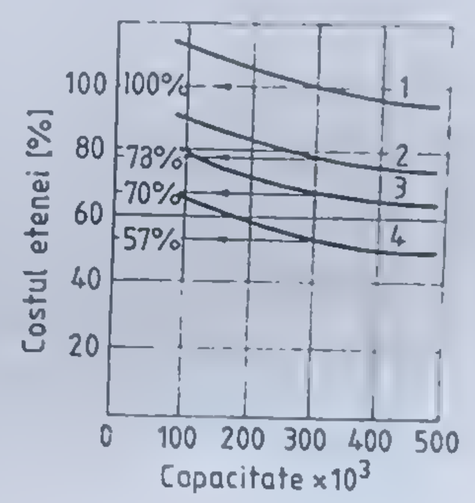


Fig. 7. Preţul de cost al etenei în funcţie de valorificarea produselor secundare:
1 — etenă; 2 — etenă, propenă; 3 — etenă, propenă, butadienă; 4 — etenă, propenă, butadienă, aromatice BTX.

carea produselor secundare la diferite capacităţi de producţie Curba 1 reprezintă doar valorificarea e., restul produselor fiind considerate cu valoare de combustibil; curba 2 ţine seama de valorificarea e. şi propenei; curba 3 — de valorificarea în plus a butadienei din fracţia C_4, iar curba 4 — şi de valorificarea hidrocarburilor aromatice din benzina de piroliză. Metanul şi hidrogenul sînt oricum valorificate drept combustibil în cuptoarele de piroliză, ultimul servind şi pentru diferite hidrogenări în cadrul instalaţiei (hidrogenarea fracţiilor C_2, C_3 şi a benzinei de piroliză) sau în exterior. Ulciul greu se consideră că se valorifică drept combustibil pentru cazane de abur. E. continuă să se producă la capacităţi mici prin deshidratarea alcoolului etilic într-o serie de ţări ca: India, Pakistan, Brazilia, care dispun de cantităţi mari de materii prime vegetale ieftine. În ţări dezvoltate industrial, lucrurile se petrec invers. Alcoolul etilic se obţine în cantităţi mari pe cale sintetică din e. Escaladarea preţurilor petrolului la nivele greu de imaginat după criza din 1973 a condus la reconsiderarea sursei de obţinere a e., mai ales că materia primă intervine cu pondere mare în preţul de cost al e. Desigur, fracţiile petroliere nu vor putea fi înlocuite ca sursă principală de producere a e. pe plan mondial. S-au făcut însă cercetări intense şi există rezultate promiţătoare privind fabricarea e. prin piroliza metanolului sau direct din gaze de sinteză. Aceste produse se pot obţine în cantităţi mari din cărbune. Tehnologia de producere a metanolului din gaz metan poate fi uşor convertită spre obţinerea lui din cărbune. Rezervele de cărbune se estimează că pot acoperi necesarul de energie al secolului al 21-lea. La preţul actual de obţinere a metanolului, e. rezultă la un preţ de cost mai ridicat decît preţul e. din fracţiuni petroliere grele. Dacă preţul petrolului ar fi continuat să crească, este posibil ca această sursă de e. să fi cîştigat teren. Cantităţile de alcool etilic obţinut prin fermentaţie sînt limitate de disponibilul de materii vegetale. Se fac însă cercetări privind obţinerea lui din gazele de sinteză de la gazeificarea cărbunilor. Este posibil ca aceasta să reprezinte o altă cale de producere a e. din cărbune. Conform previziunilor lui Shell Oil, 8% din producţia mondială de e. în anul 2000 se va obţine din cărbune pe una din cele 3 căi: direct din gaze de sinteză, via metanol sau alcool etilic.

Depozitare şi transport

În general, e. este produsă în fază gazoasă, alimentînd direct consumatorii. Pentru a crea însă o independenţă între instalaţia producătoare şi cele consumatoare, o parte din e. poate fi produsă în fază lichidă şi depozitată. În cantităţi mici, pînă la 100 m³, e. lichidă se depozitează în rezervoare cilindrice orizontale. Presiunea nu depăşeşte în general 10 at, ceea ce corespunde unei temperaturi de aproximativ —50°C. Pentru capacităţi de depozitare de 2—3000 m³ se utilizează rezervoare sferice cu pereţi dubli. Sfera interioară se confecţionează din oţeluri cu 5—9% nichel, iar cea exterioară din oţel carbon. Între cele 2 învelişuri se introduce un material izolant (de obicei perlită). Pentru a nu permite pătrunderea umidităţii din atmosferă, care ar înrăutăţi caracteristicile izolante ale perlitei, în spaţiul dintre cele 2 sfere se menţine o uşoară suprapresiune de azot. Vaporii de e. ce se formează ca urmare a aportului de căldură din exterior sînt conduşi în aspiraţia unui compresor şi lichefiaţi, iar e. lichidă se recirculă în rezervor. Pentru lichefierea e. se foloseşte un circuit frigorific cu propenă sau amoniac. În cazuri de avarie, vaporii se dirijează spre faclă. La capacităţi de depozitare mari (pînă la 35 000 m³), se utilizează rezervoare cilindrice verticale la presiune atmosferică, în care caz temperatura de depozitare este de —103,9°C, corespunzătoare temperaturii de fierbere a e. în condiţii normale de presiune. Şi în acest caz rezervoarele sînt cu pereţi dubli, spaţiul inelar fiind umplut cu material izolant. Suprapresiunea de regim în rezervoarele criogenice se reglează între 300 şi 800 mm col. apă. La creşterea presiunii peste limita superioară, porneşte automat compresorul care comprimă şi lichefiază vaporii. Dacă presiunea continuă să crească, vaporii sînt dirijaţi spre un coş de dispersie prin supapele de siguranţă. Pentru a proteja rezervorul de vid, la scăderea presiunii sub limita inferioară se acţionează automat asupra unui ventil care deschide linia de recirculare a vaporilor din refularea compresorului. Dacă presiunea continuă să scadă, se introduce automat azot în rezervor. Schema tehnologică cu sistemele de protecţie şi automatizare a rezervorului de e. la presiune atmosferică este arătată în fig. 8. E. lichidă din depozit se evaporă cu ajutorul unui fluid intermediar care nu congelează la temperaturile negative la care are loc evaporarea. În acest scop se utilizează butan sau metanol. Fluidul intermediar se încălzeşte cu abur. În cantităţi foarte mari, e. gazoasă se depozitează în condiţii supercritice în caverne realizate în masive de sare. Formarea cavernei se face prin dizolvarea sării cu injecţie de apă şi preluarea saramurii. Pentru a realiza o cavernă cu un volum de 500 000 m³ la debite de saramură optimale, este necesară o durată de aproximativ 2 ani. Capacitatea de depozitare a unei caverne cu volumul de mai sus este de 70 000 t e. Umplerea depozitului se face introducînd e. gazoasă comprimată la cca 120 at. Aceasta dislocuieşte saramura şi o împinge printr-o ţeavă centrală spre exteriorul cavernei unde este stocată în bazine. Livrarea e. din depozit se face introducînd saramură, care împinge gazul către exterior. E. trebuie purificată de saramură (separare, uscare) înainte de a fi trimisă la consumatori. Asemenea depozite prezintă avantajul că nu ocupă suprafeţe mari de teren şi sînt sigure din punct de vedere al pericolului de incendii. Transportul e. între instalaţiile producătoare, consumatoare şi depozit se face prin conducte în fază vapori în condiţii supercritice, la presiuni de 60—130 t. Asemenea reţele leagă între ele în zona Gulf Coast (SUA) un număr de 50 de producători şi consumatori. Continuitatea în alimentarea cu e. este asigurată prin intermediul unor depozite subterane în caverne de sare cum sînt cele de la: Fannet, Hull, Clemens, Mt. Belview. Transportul în condiţii supercritice are avantajul creşterii capacităţii de transport (la 70 at şi 25°C densitatea e. este de 4 ori mai mare faţă de 36 at şi aceeaşi temperatură). În cantităţi relativ mici (10 000—15 000 t/an), la distanţe ce nu depăşesc 3—400 km, e. se transportă în fază lichidă la presiune scăzută (0—7 at) şi temperaturi corespunzătoare (—103,9 la —65°C) în autocisterne sau cisterne C.F. E. se încarcă la producător la presiune atmosferică. Pe timpul transportului, ca urmare a absorbţiei de căldură din mediul exterior, temperatura creşte şi totodată şi presiunea. Cisternele se izolează termic, astfel încît încălzirea pe timpul transportului să nu conducă la creşterea presiunii pînă la cea de deschidere a supapelor de siguranţă.

Măsuri de securitate

E. este foarte inflamabilă. Prezenţa ei este greu detectabilă întrucît este incoloră şi are un miros slab dulceag. Limitele de inflamabilitate în amestec cu aerul sînt 2,7—36% vol. Concentraţia maximă admisă pentru a preveni un incendiu sau o explozie este de 5000 ppm vapori în atmosferă. La comprimarea vaporilor de e. umezi există posibilitatea formării hidraţilor solizi chiar la temperaturi pozitive. Hidraţii se deplasează pe conducte odată cu e. şi pot bloca curgerea în cazul în care întîlnesc obstacole (orificii, îngustări etc.). Ei pot fi dizolvaţi prin injecţie de metanol lichid, dar o măsură mai bună este îndepărtarea umidităţii şi încălzirea e. pînă la temperatura la care hidraţii se descompun. În

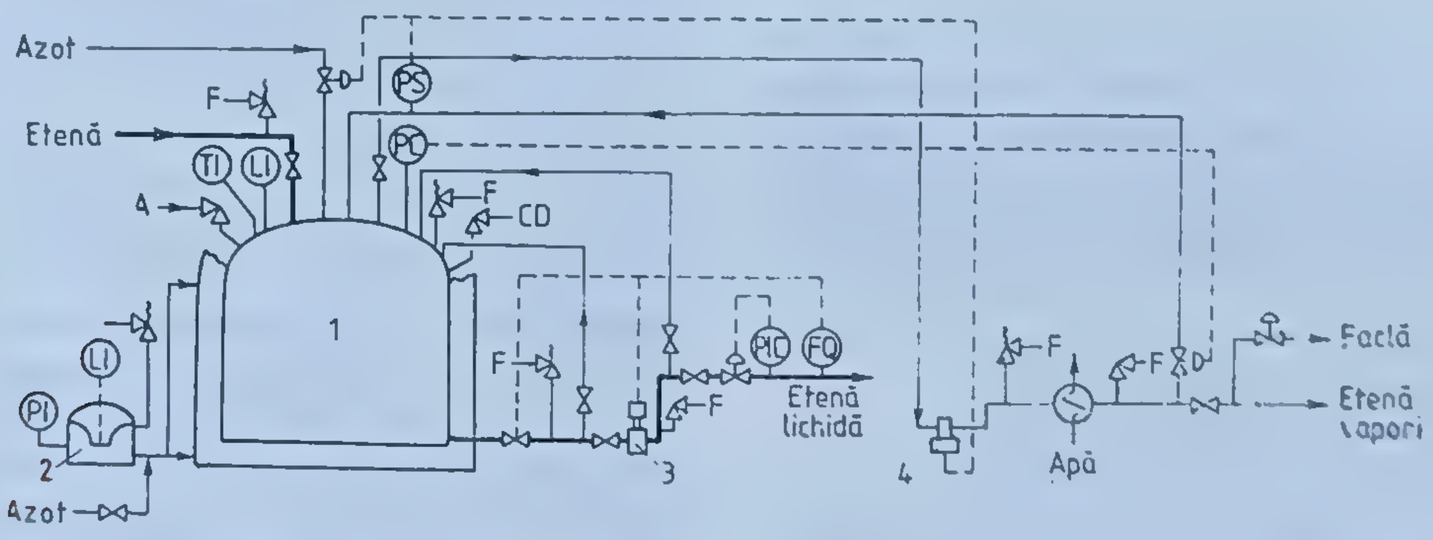


Fig. 8. Schema cu sistemele de protecţie şi automatizare ale rezervorului de etenă la presiune atmosferică:

a — atmosferă; F — faclă; CD — coş de dispersie; PIC — regulator indicator de presiune; FQ — indicator contorizator de debit cu blocare la minimum; PS — semnalizare presiune cu blocare la minimum; PC — regulator de presiune; 1 — rezervor de etenă lichidă; 2 — rezervor de azot cu membrană elastică; 3 — pompă de etenă lichidă (verticală); 4 — compresor de etenă vapori.

fig. 9 se indică domeniul de formare a hidraților în funcție de presiune și temperatură. E. se poate descompune la temperaturi și presiuni ridicate. Asemenea condiții pot apare la presurizarea bruscă a unei conducte de transportat e. la prima punere în funcțiune, mai ales dacă este prezent azotul. Descompunerea poate fi inițiată de creșterea temperaturii azotului, ca urmare a comprimării lui. De aceea, la punerea în funcțiune, presiunea crește treptat.

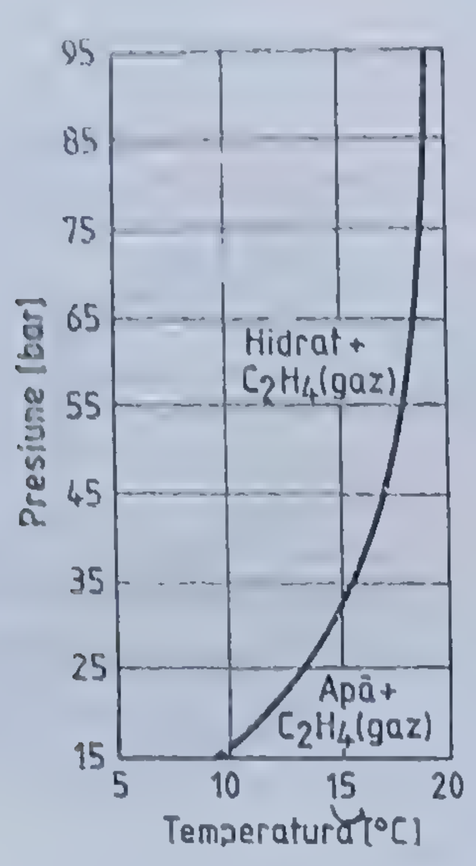


Fig. 9. Domeniul de formare a hidraților în etenă în funcție de temperatură și presiune.

Utilizări

E. este una din cele mai importante și mai larg utilizate materii prime pentru o serie întreagă de produse, cum sînt: polietena, copolimerii etenă-propenă (termoplastici sau elastomeri), etilbenzenul (din care se obține stirenul), etanolul, acetaldehida (materie primă pentru acidul acetic și acrilonitril), etilenoxidul, acidul acrilic, dicloretanul, clorura de vinil, tricloroetilena etc. Majoritatea consumatorilor reclamă o concentrație ridicată (min. 99,9%) și un conținut de impurități foarte scăzut (grad polimerizare).

Doar cîteva procese de sinteză (de exemplu etilbenzen) admit condiții de concentrație și puritate mai reduse (grad alchilare). În tabelul 5 se prezintă specificația e. pentru cele 2 calități. La piroliza hidrocarburilor se poate obține în mod curent e. grad polimerizare. În procedeul de deshidratare a alcoolului etilic se obține e. de concentrație 98%.

Bibl.: Lebedev, I. I., *Himia i tehnologhia osnovnovo organiceskovo i neftehimiceskovo sinteza*, Izd. Himia, Moskva, 1971; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980; Vîntu, V., Mihail, R., Măcriș, V., Ivănuș, Gh., *Piroliza hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1980; Măcriș, V., *Separarea gazelor de la piroliza hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1981; Măcriș, V., *Ingineria derivaților etilenei și propilenei*, vol. I, *Derivații etilenei*, Ed. Tehnică, București, 1984; Părăușanu, V., Musca, G., Pop, G. și Corobea, M., *Economia hidrocarburilor*, vol. 2, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987.

ETER DE PETROL, fracție petrolieră parafinoasă, volatilă. Intervalul de fierbere: fracție largă 20...135°C sau mai îngustă 30...60°C. Lichid incolor, densitatea 0,695—0,700, insolubil în apă. Termenul de **e. de p.** este impropriu și se datorește volatilității ridicate, comparabilă cu cea a eterului etilic. În literatura tehnică este cunoscut sub numele, mai corect, de ligroină. Se produce prin distilarea unor țițeiuri parafinoase, ca o fracție de benzină foarte ușoară, la vîrful coloanei de predistilare. Se folosește ca solvent, în special în laborator și ca solvent inert în reacțiile Friedel-Crafts. Prin încălzire la temperaturi ridicate (peste 600°C) se descompune cu formare de hidrocarburi olefinice (etenă, propenă, butene, butadienă). Este un produs inflamabil. Temperatura de inflamabilitate: de la —38°C pînă la —18°C. Temperatura de aprindere: 246...252°C. La folosirea lui se va asigura o bună ventilație. Vaporii formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 0,7...1,4% pînă la 5,9...8,0% vol. Se transportă, ca orice lichid ușor volatil, în containere închise, dimensionate la presiunea de 2...3 bar. Se va evita expunerea lor la acțiunea razelor solare sau la căldură. La manipulare se va evita inhalarea îndelungată a vaporilor.

Tabelul 5

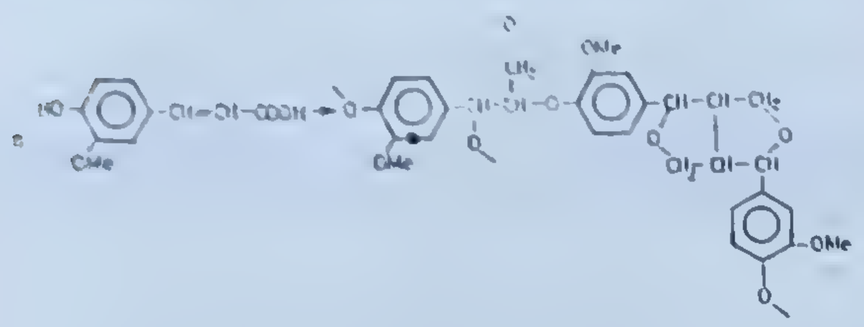
Randamente în produse la piroliza unei benzine în condiții de severitate joasă și ridicată (%gr.)

Component	Unitatea de măsură	Grad de polimerizare	Grad de alchilare
Etenă	min. % vol.	99,9	97,5—99,9
Hidrocarburi nesaturate	max. % vol.	0,1	0,1—2,5
Propenă	ppm vol.	20	50
Acetilenă	ppm gr.	2	10
Sulf total	ppm gr.	1	5
Hidrogen sulfurat	ppm gr.	1	5
Hidrogen	ppm gr.	1	10
Oxid de carbon	ppm vol.	1	10
Dioxid de carbon	ppm vol.	5	10
Compuși oxigenați	ppm gr.	1	10
Oxigen	ppm gr.	1	5
Umiditate	ppm gr.	5	15

ETERI, compuși organici proveniți prin înlocuirea ambilor atomi de hidrogen ai apei cu grupe organice (alchil, aril, hetaril, vinil etc.). Ei pot fi considerați ca provenind prin eliminare de apă din două molecule de alcool, enol, ori fenol. După structura lor, e. pot fi simetrici (R_2O) cu cele două grupe organice identice, sau micști (ROR') cu grupe diferite. Se disting e. aciclici în care atomul de oxigen nu face parte dintr-un ciclu, și e. ciclici în care oxigenul este într-un ciclu; în acest caz este vorba de compuși heterociclici clasificați după natura aromatică/nearomatică și după mărimea ciclului. Deosebim monoeteri și polieteri, după numărul funcțiilor eterice din moleculă. O serie de polieteri constituie polimeri importanți pentru tehnică, formați fie prin polimerizarea de tip vinilic a aldehidelor, fie prin polimerizare de tip deschidere de inel a e. ciclici. Poli(p-fenilenoxidul) este un polieter termorezistent.

Legătura eterică β-glicozidică se găsește în substanța organică cea mai abundentă de pe glob, celuloza; polizaharidele izomere cu legătură α-glicozidică (amidon, glicogen) constituie

alimente de bază pentru organismele animale, inclusiv omul. Al doilea constituent principal al lemnului după celuloză este lignina, un produs cu structură macromoleculară provenit din polimerizarea alcoolului coniferilic (*para*-hidroxi-*meta*-metoxicinamilic); prin adiția la dubla legătură din catena lui laterală se formează legături eterice cu hidroxilii fenolici sau alcoolici, rezultînd structuri ciclice sau aciclice:



E. metilici, etilici și benzilici ai celulozei, ca și esterii ei, sînt importanți pentru industria textilelor, fibrelor și maselor plastice. În uleiurile eterice din numeroase plante se găsesc e. fenolici înrudiți cu alcoolul coniferilic (anetol, eugenol, safrol, estragol etc.), cu diferite utilizări în parfumerie sau medicină.

Nomenclatură

După regulile Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), se folosesc termenii de e. sau oxid pentru a desemna clasa funcțională. Cei doi radicali atașați de atomul de oxigen sînt desemnați prin prefixe care, cînd radicalii sînt diferiți, se aranjează în ordine alfabetică și se leagă prin cratime, de exemplu etil-vinil-e. pentru $EtOCH{=}CH_2$. Cînd radicalii sînt identici se folosește prefixul di- (eventual bis- dacă numele radicalilor identici începe cu un numeral), de exemplu dietil-e. pentru Et_2O (se poate însă folosi și forma neinversată a denumirii radicofuncționale adică în acest caz e. etilic), sau bis(2-cloroetil)-e. pentru $(ClCH_2CH_2)_2O$. Se poate folosi și o denumire substitutivă pentru e. nesimetrici ROR′ folosind denumirea radicalului RO ca prefix la numele compusului corespunzînd radicalului R′, de exemplu metoxietan pentru etil-metil-e. (MeOEt), sau 3-izopropoxipropenă pentru alil-izopropil-e. (*i*-PrO$-CH_2-CH{=}CH_2$). La e. simetrici cu alte funcții avînd prioritate de citare ca grupă principală se aplică prefixul oxidi-, de exemplu în 4,4′-oxidifenol: $(HOC_6H_4)_2O$; 2,2′-oxidietanol: $(HOCH_2CH_2)_2O$; acid 3,3′-oxidipropionic: $(HOOCCH_2CH_2)_2O$. E. parțiali ai compușilor polihidroxilici se denumesc fie după nomenclatura substitutivă, fie folosind termenul e. urmat de un radical sub formă adjectivală și de celălalt radical la genetiv; exemple: 1) *m*-metoxifenol sau 1-*O*-metilresorcinol; e. monometilic al resorcinolului; 2) 3-metoxi-1,2-propandiol sau 1-*O*-metilglicerol; e. 1-metilic al glicerolului. Se păstrează ca denumiri nesistemice: anisol pentru metoxibenzen, fenetol pentru etoxibenzen, anetol pentru *p*-metoxi-(1-propenil)-benzen, guaiacol pentru *o*-metoxifenol, veratrol pentru *o*-dimetoxibenzen și eugenol pentru 4-alil-2-metoxifenol. Numele e. ciclici se formează de preferință după regulile nomenclaturii compușilor heterociclici, dar se poate folosi prefixul oxa la numele hidrocarburii. Pentru compușii mono- sau policiclici se poate folosi prefixul epoxi, de exemplu 1-cloro-2,3-epoxipropan pentru epiclorohidrină sau clorometil-oxiran; 2-metil-1,3-epoxihexan sau 1,3-epoxi-2-metilhexan pentru 3-metil-2-propil-oxetan; 1,4-epoxi-1,4-dihidro-benzen pentru 7-oxabiciclo[2.2.1]heptadienă. Polieterii liniari se pot denumi prin nomenclatura de înlocuire (prefixul oxa la numele hidrocarburii în care oxigenul înlocuiește un atom de carbon), de exemplu 3,6-dioxaoctan-1,8-diol pentru $(HOCH_2-CH_2-OCH_2)_2$. Polieterii liniari simetrici mai pot fi denumiți ca derivați ai grupei centrale sau ai atomului de oxigen central cînd numărul oxigenilor eterici este par sau, respectiv, impar, de exemplu *p*-bis(*p*-fenoxi-fenoxi)benzen pentru $(PhO-C_6H_4-O-)_2C_6H_4$, și bis[*p*-(*p*-fenoxifenoxi)-fenil]-e. pentru $(PhO-C_6H_4-OC_6H_4-)_2O$.

Metode de obținere

1. Metoda cea mai generală pentru e. simetrici sau nesimetrici a fost descoperită în 1850 de A. Williamson și constă în *alchilarea alcoxizilor sau fenoxizilor* (sărurilor de sodiu ori potasiu ale alcoolilor sau fenolilor) cu sulfați, arilsulfonați sau halogenuri de alchil (X = SO_2R, Hal):

$$RONa + R'X \xrightarrow[-NaX]{} R-O-R'$$

Pentru e. micști ai fenolilor, aceasta este și singura metodă; astfel se obțin cu K_2CO_3 anisolul (Alk=Me) și fenetolul (Alk=Et):

$$PhONa + AlkBr \xrightarrow{-NaBr} PhO-Alk$$

În cazul fenoxizilor se preferă amoniacul lichid ca solvent; iodurile de alchil dau eliminări ducînd la alchene: În sinteza Williamson, trebuie ținut seama de faptul că halogenurile de alchil terțiare pot da eliminări cu formare de alchene mai ușor decît cele secundare, care la rîndul lor dau dehidrohalogenare mai ușor decît cele primare. Se vor folosi deci preferențial alcoxizi terțiari și alchil-derivați primari și nici odată vice-versa. Diaril-e. se formează similar, dar în condiții mai energice, prin încălzirea fenoxidului de sodiu uscat cu bromobenzen la 210°C, în prezența cuprului fin divizat:

$$PhBr + NaPhO \xrightarrow{-NaBr} Ph_2O$$

Halopolinitrobenzenii dau ușor e. cu alcooli și alcalii.

2. *Alchilarea oxizilor metalici*, în special a oxidului de argint, duce la e. simetrici fără racemizarea eventualilor carboni asimetrici:

$$2\ RHal + Ag_2O \rightarrow R_2O + 2\ AgHal$$

3. *Deshidratarea intermoleculară a alcoolilor* monohidroxilici în cataliză acidă este prima metodă care a servit la prepararea e. alifatici. Denumirea veche de „e. sulfuric" pentru e. etilic provine de la această metodă, aplicată etanolului (la 4 părți etanol se adaugă 9 părți H_2SO_4 și se încălzește la 140°C continuînd adăugarea de alcool pe măsură ce distilă apă și etanol):

$$EtOH \xrightarrow{H_2SO_4} EtO-SO_2-OH \xrightarrow[-H_2SO_4]{EtOH} Et_2O$$

Pentru alcoolii care nu pot da alchene prin deshidratare intramoleculară se poate folosi și cataliza heterogenă: trecînd vapori de metanol la 200—300°C peste oxizi de Al, Th, Ti sau W rezultă dimetil-eter și apă. Deshidratarea intramoleculară a dioliilor dă e. ciclici cînd se formează cicluri de 5—7 atomi, de exemplu în cazul 1,4-butandiolului rezultă tetrahidrofuran în cataliză acidă homogenă; în condiții drastice sau în cataliză heterogenă reacția poate continua ducînd la 1,3-butadienă.

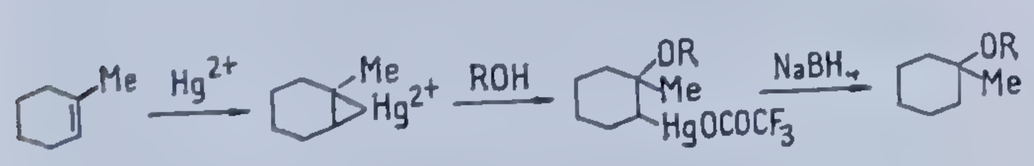
E. micști nu se formează cu randament bun printr-o asemenea reacție, dar metil- și etil-naftil-e. rezultă din naftoli și alcooli în prezența H_2SO_4, dovedind aromaticitatea mai redusă a naftolilor față de fenol (nu se poate obține anisol în aceste condiții). În acest caz, ca și la reacția Fittig-Wurtz, nu poate rezulta produsul diaromatic astfel că nu rămîn decît doi produși posibili, ceea ce simplifică separarea lor. Alcoolii foarte reactivi se eterifică ușor, de pildă alcoolul alilic și benzilic cu acizi minerali diluați, iar în alte cazuri chiar fără catalizator (benzhidrolul, cicloheptatrienolul etc.).

4. *Reacția de alcoximercurare urmată de demercurare.* Alchenele adiționează alcooli în prezența trifluoroacetatului mercuric, ducînd la compuși alcoximercuricі, care duc la e. prin reducere cu borohidrură de sodiu:

$$R'CH{=}CH_2 + ROH + Hg(OCOCF_3)_2 \rightarrow R'-\underset{\underset{OR}{|}}{CH}-\underset{\underset{Hg(OCOCF_3)_2}{|}}{CH_2} \xrightarrow{NaBH_4}$$

$$\rightarrow R'\underset{\underset{OR}{|}}{CH}-CH_3$$

Reacția este ca bilanț o adiție a unui alcool la alchenă după regula Markovnikov. Avantajele reacției sînt viteză mare de reacție, randament ridicat, absența transpozițiilor. Ca și în reacția de oximercurare-demercurare care duce la alcooli, mecanismul nu implică un carbocation liber ci atacul electrofil al ionului mercuric duce la un ion ciclic de mercuriniu, care explică și stereoselectivitatea *anti* a reacției:



Spre deosebire de oximercurare, unde se folosește acetat mercuric, la sinteza e. se utilizează anioni trifluoroacetat, mult mai slab nucleofili, pentru a împiedica formarea acetaților care ar concura cu obținerea eterilor în cazul folosirii alcoolilor secundari sau terțiari.

5. *Adiția alcoolilor la alchene.* Sub influența catalizatorilor acizi (de exemplu H_2SO_4), are loc și reacția directă de adiție a alcoolilor la alchene. Astfel, izobutena reacționează cu metanolul dînd *t*-butil-metil-eterul, un aditiv important la benzine pentru mărirea cifrei octanice:

$$Me_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} Me_3C^+ \xrightarrow{MeOH} Me_3C-\overset{\overset{+}{|}}{O}-Me \xrightarrow{-H^+}$$

$$\underset{\underset{H}{|}}{}$$

$$\rightarrow Me_3C-OMe$$

Orientarea este tot de tip Markovnikov:

$$MeCH{=}CH_2 + EtOH \xrightarrow[(H^+)]{} Me_2CH-O-Et$$

Din cauză că reacția implică formarea de carbocationi, la alchene mai mari ea este însoțită de transpoziții:

$$H_2C{=}CH-CMe_3 + MeOH \xrightarrow{H_2SO_4} Me_2CH-CMe_2-OMe$$

O adiție de tip Markovnikov la duble legături, a unor molecule care nu suportă medii acide sau bazice, se realizează în două etape: în prima se adiționează alcoolul la alchenă în prezența *N*-bromosuccinimidei (NBS) rezultînd un β-bromoeter, iar în etapa a doua acesta se hidrogenează cu hidrură de tributilstaniu:

$$R_2C{=}CH_2 \xrightarrow[NBS]{R'OH} R'O-CR_2-CH_2Br \xrightarrow{Bu_3SnH}$$

$$\rightarrow R'O-CR_2-CH_3$$

Unele alchene cu grupe atrăgătoare de electroni adiționează alcooli prin atac nucleofil:

$$ROH + H_2C{=}CH-CN \xrightarrow{RONa} R-O-CH_2-CH_2CN$$

$$MeOH + F_2C{=}CFCl \xrightarrow{MeONa} MeO-CF_2-CFClH$$

$$MeOH + F_2C{=}C(CF_3)_2 \rightarrow MeO-CF_2-CH(CF_3)_2$$

În ultimul caz nici nu mai este nevoie de catalizator bazic. Alenele și alchinele dau adiții ale alcoolilor în prezența bazelor și duc la enol-eteri:

$$R_2C{=}C{=}CH_2 + MeOH \rightarrow R_2C{=}CMe-OMe$$

$$HC{\equiv}CH + Me-OH \xrightarrow{MeONa} MeO-CH{=}CH_2 \xrightarrow[-NaOH]{+H_2O/H^+}$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2O$$

Prepararea eterilor vinilici din acetilenă este o reacție exotermă care se poate realiza la presiune normală sau ridicată. În anii 1940—1950 s-a folosit metil-vinil-eterul la fabricarea acetaldehidei prin hidroliză în condiții acide. În prezent, vinil-eterii cu diferați alcooli servesc la obținerea unor homo- și copolimeri, în prezența catalizatorilor de tip acid Lewis. Ei dau și multe alte reacții cum sînt adițiile Diels-Alder cu aldehide α,β-nesaturate ori 1,3-diene, hidrogenarea la e. etilici, formarea de acetali prin adiția unei a doua molecule de alcool în cataliză acidă etc. Acetalii obținuți pot elimina alcool redînd enol-eteri cum se întîmplă în sinteza anesteziculuі floroxen:

$$2\,F_3C-CH_2OH + C_2H_2 \xrightarrow[BF_3]{HgO} (F_3CCH_2O)_2CH-CH_3 \xrightarrow{250°C}$$

$$\rightarrow H_2C = CH-OCH_2CF_3$$

6. *Metode reductive.* Acetalii și semiacetalii pot fi reduși în cataliză hetero- sau homogenă la e.:

$$2\,PhCHO \xrightarrow[Co(CO)_4]{H_2} (PhCHOH-O-CH_2Ph) \rightarrow (PhCH_2)_2O$$

$$Me_2C(OR)_2 \xrightarrow[-ROH]{H_2/Pt} Me_2CH-O-R$$

Această metodă se aplică în special în chimia zaharidelor cînd prin metilare se formează intermediar polimetoxi-acetali. Reacția compușilor Grignard cu acetalii formați prin adiția alcoolilor la dihidrofuran duce la eteri ciclici piranici:

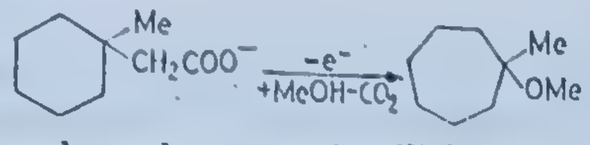
În anumite condiții, reducerea esterilor cu hidruri complexe duce la eteri, în special cu esteri ai alcoolilor ramificați:

$$Me_2CH-O-CHO \xrightarrow[BF_3]{NaBH_4} Me_2CH-O-CH_3$$

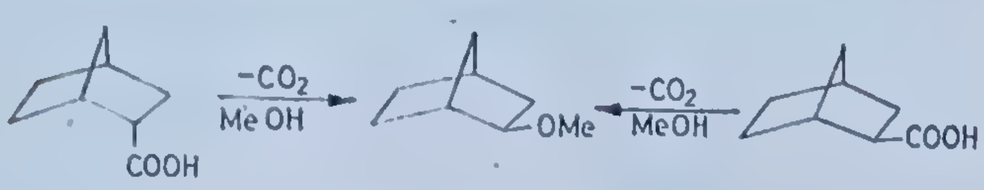
7. *Metode oxidative.* Cînd în decarboxilarea anodică a sărurilor acizilor carboxilici se foloseşte metanolul ca solvent, rezultă e. metilici (reacţia Hofer-Moest):

$$RCO_2^- \xrightarrow{-e^-} RCO_2^{\cdot} \xrightarrow{-CO_2} \dot{R} \xrightarrow{-e^-} R^+ \xrightarrow[-H^+]{MeOH} R-O-Me$$

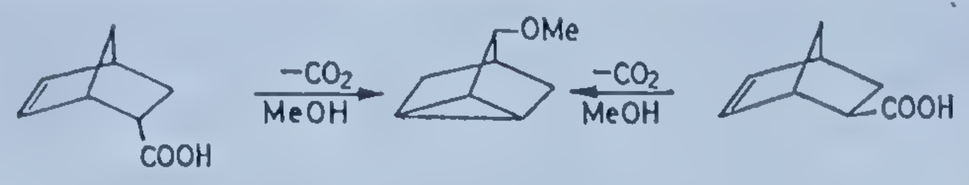
Această reacţie devine importantă la tensiuni de electroliză ridicate (50 volţi):



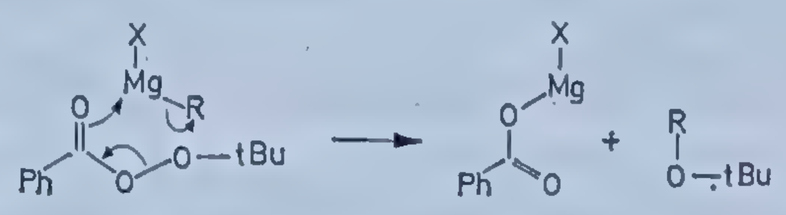
Acizii exo- şi endo-norbornancarboxilici dau la electroliză în metanol cu trimetilamină e. exo racemic, chiar plecînd de la acizi optic activi:



Acizii analogi ai norbornenei duc la e. triciclenic:

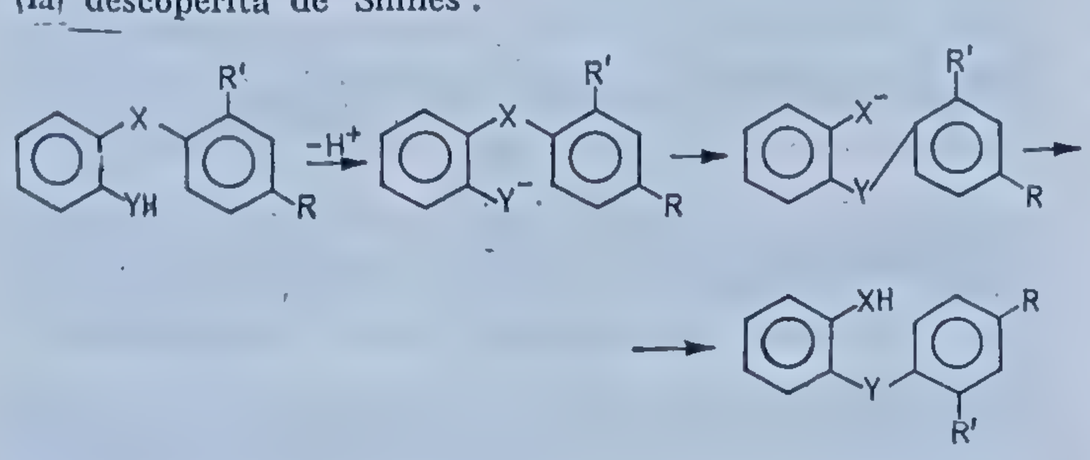


Toate aceste reacţii demonstrează apariţia intermediară a unor carbocationi prin electrooxidarea radicalilor formaţi iniţial. O metodă bună pentru e. *t*-butilici constă în tratarea perbenzoatului de *t*-butil cu compuşi Grignard la 0°—5°C:

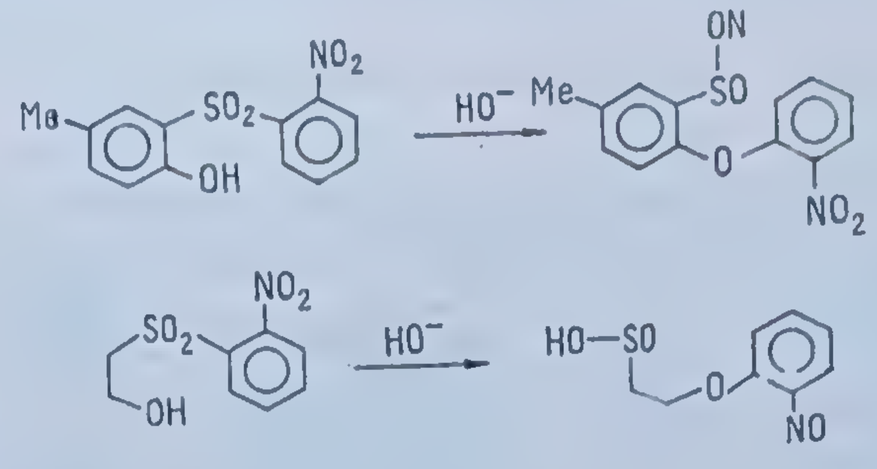


Metoda este utilă în special pentru grupe R aromatice, cînd sinteza Williamson nu dă rezultate, iar reacţia izobutenei cu fenoli în condiţii acide dă mai mult alchilare la nucleu.

S. *Transpoziţia Smiles.* Pentru aril-eteri se poate folosi reacţia descoperită de Smiles:



în care X=O, S, SO, SO_2 şi Y = O, S, SO_2, NR etc. Reacţia are loc în mediu bazic, iar grupele R, R' pot fi H sau NO_2. Exemple concrete sînt:



9. E. *aromatici din săruri de diazoniu.* Descompunerea termică a sărurilor de diazoniu în alcooli duce la hidrocarburi şi aldehide prin reacţii redox, dar în anumiţi alcooli rezultă e.:

$$ArN_2^+X^- + RCH_2OH \begin{cases} \nearrow RCHO + ArH + N_2 + HX \\ \searrow RCH_2-OAr + N_2 + HX \end{cases}$$

Mecanismul formării e. este o descompunere a sării de diazoniu urmată de atacul cationului aril asupra alcoolului (S_N1):

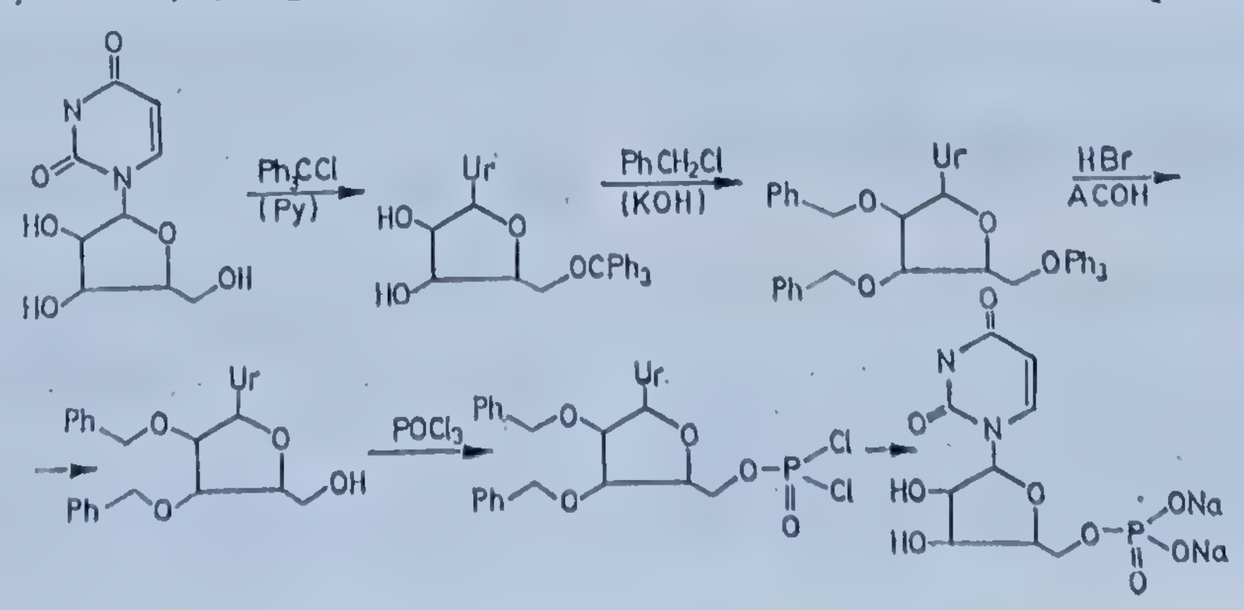
$$ArN_2^+ \xrightarrow{-N_2} Ar^+ \xrightarrow[-H^+]{ROH} Ar-OR$$

Pe de altă parte, reducerea la hidrocarbură implică fie un mecanism homolitic, fie un transfer de anion de hidrură. Randamentele cele mai mari de e. sînt obţinute în metanol şi cu săruri de diazoniu avînd substituenţi donori de electroni.

10. E. *din alţi* e. Stabilitatea legăturii eterice faţă de baze, oxidanţi sau reducători face ca grupele eterice şi acetalice să fie des folosite pentru protejarea alcoolilor sau fenolilor şi în special în chimia zaharidelor. Grupe eterice care se îndepărtează uşor sînt benzil, tritil sau silil; grupa benziloxi se reduce catalitic la toluen deprotejînd funcţia hidroxi; grupa tritiloxi (trifenilmetoxi) se îndepărtează cu HBr în AcOH; grupa sililoxi se îndepărtează cu acid acetic sau cu fluoruri alcaline. Un exemplu este sinteza derivaţilor uridin-5'-fosfatului:

Proprietăţi fizice

E. inferiori sînt compuşi incolori cu miros „eteric" caracteristic. Dimetil-eterul este gazos în condiţii normale, dietil-eterul (Et_2O) şi tetrahidrofuranul (THF) sînt lichide uşor volatile. Punctele de fierbere sînt apropiate de cele ale hidrocarburilor corespunzînd înlocuirii atomului de oxigen cu o grupă metilenică. Dat fiind că e. inferiori sînt mult mai volatili decît alcoolii corespunzători, metilarea sau trimetilsililarea grupelor alcoolice măreşte volatilitatea, în special la polioli şi zaharide, permiţînd analiza gaz-cromatografică a acestor e. şi determinarea structurii prin introducerea produselor în



spectrometrul de mase. Tabelul 1 prezintă punctele de fierbere ale cîtorva eteri:

Tabelul 1

Eter	P.f.,°C	Eter	P.f.,°C
Me_2O	−25	Pr_2O	90
EtOMe	8	*i*-Am_2O	173
Et_2O	35	(*n*-$C_{16}H_{33})_2O$	300
PrOMe	39	$(ClCH_2CH_2)_2O$	178
i-PrOMe	32	$MeOCH{=}CH_2$	6
t-BuOMe	55	$EtOCH{=}CH_2$	36
t-BuOEt	73	*i*-$PrOCH{=}CH_2$	56
t-BuO*i*-Pr	88	$(H_2C{=}CH)_2O$	29
$(MeOCH_2)_2$	85	$HC{\equiv}C{-}OMe$	75
$(EtOCH_2)_2$	123	$HC{\equiv}C{-}OEt$	50
PhOMe	155	$HC{\equiv}C{-}OPr$	75
PhOEt	172	$HC{\equiv}C{-}OBu$	103
	101		66

Dietil-eterul a fost folosit ca anestezic general (concentrația în aer nu trebuie să depășească 6%, astfel se pot produce accidente). Din cauză că dietil-eterul formează cu aerul amestecuri care pot exploda în sala de operație din pricina unor scîntei accidentale s-au căutat alți anestezici neexplozivi cum sînt $F_3C{-}CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2$ (fluroxen) sau $Cl_2CH{-}CF_2{-}O{-}CH_3$ (metoxifluran).

Proprietăți spectrale. În spectrele electronice nu există benzi de absorbție peste 200 nm. În spectrele vibraționale apar benzi intense caracteristice la 1150—1060 cm^{-1}, datorate vibrațiilor asimetrice de valență (e. alifatici dau ciclici); la e. aromatici apar două benzi la 1020—1075 (sim.) și 1200—1275 (asim., mai intensă). Metil-eterii alifatici dau în plus vibrația simetrică C—H la 2815—2830 cm^{-1}, iar cei aromatici la 2850 cm^{-1}, în domenii de obicei libere de alte benzi. În spectrele de masă se observă fragmentări α-C—O ca la alcooli (mai ales la e. simetrici și cei neramificați):

$$R{-}\dot{\overset{+}{O}}{-}R \rightarrow R^+ + \dot{O}R$$

Caracteristice sînt fragmentările β-C—C, ducînd la ioni oxocarbeniu stabilizați, mai ales la esterii metilici:

$$R_2C{-}CR_2{-}\dot{\overset{+}{O}}{-}Me \rightarrow R_2C^{\cdot} + R_2C{=}\overset{+}{O}{-}Me$$

Și în dimetil-eter se produce o scindare analoagă de atom de hidrogen ducînd la $H_2C{=}\overset{+}{O}{-}CH_3$. La e. ciclici și cei cu molecule mari se produce o combinație de fragmentări α și β:

$$R_2C{-}O{-}CR'_2{-}CHR''_2 \rightarrow R' + R_2C{=}\overset{+}{O}{-}H + R'_2C{=}CR''_2$$

Proprietățile de solvenți ale e. îi fac larg utilizați în chimie. E. inferiori sînt lichide mai ușoare ca apa și parțial miscibile cu apa; însă e. ciclici inferiori (tetrahidrofuranul, THF, 1,4-dioxanul) sînt total miscibili cu apa. Dietil-eterul se dizolvă 7% în apă la 16°C, iar apa se dizolvă 0,0% în dietileter al 10°C.

Compușii organo-magnezieni se prepară de obicei în Et_2O sau THF. Polieterii ciclici (e. coroană) complexează puternic metalele alcaline. Monometileterii etilenglicolului (celosolv) și polietilenglicolilor au excelente proprietăți de solvent pentru esterii celulozei și nitroceluloze. Dimetil-eterii etilenglicolului și polietilenglicolilor (diglim, triglim) sînt adesea folosiți în laborator pentru volatilitatea lor redusă și bunele lor proprietăți de solvent în reacții Grignard, de hidroborare etc.

Reacțiile e.

Autoxidarea. O proprietate importantă de care trebuie ținut seama în orice manipulare a eterilor este tendința lor de a reacționa cu oxigenul atmosferic prin mecanism homolitic, la expunerea la lumină:

$$R{-}O{-}CH_2{-}R' \xrightarrow[-R''H]{+\dot{R}''} R{-}O{-}\dot{C}H{-}R' \xrightarrow{O_2}$$

$$\rightarrow R{-}O{-}CHR'{-}O{-}\dot{O} \rightarrow R{-}O{-}CHR'{-}OOH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-ROH} -(CHR'{-}O{-}O{-})_n$$

Hidroperoxizii formați la carbonul α pot ulterior suferi homoliză sau oligomerizare ($n = 4-8$). Peroxizii astfel formați se concentrează la distilarea e. și explodează la încălzire. De aceea trebuie prevenită formarea lor, conservînd e. la întuneric și în flacoane pline (cu cît mai puțin aer), eventual adăugînd și inhibitori (hidrochinonă, difenilamină). Pentru îndepărtarea peroxizilor din e. care au fost conservați mai multă vreme, se efectuează spălări cu o soluție concentrată de sulfat feros, se usucă și se păstrează pe hidroxid de sodiu solid.

Formarea sărurilor de oxoniu cu acizi protonici tari este o măsură a bazicității e., datorate electronilor neparticipanți de la atomul de oxigen. S-au izolat săruri cristaline de oxoniu ale e. cu H_2SO_4 în raport molar 1 : 1 și 1 : 2, adică $[\overset{+}{R_2}OH]$, HSO_4^- și $[2\ \overset{+}{R_2}OH]SO_4^{2-}$. Se cunosc și săruri cristaline 1 : 1 cu hidracizii, cu acidul azotic și cu alți acizi, dar uneori apar și săruri în raport molar 2 : 1 cu structura $[\overset{+}{R_2}O{-}H{\ldots}OEt_2]SbCl_6^-$. Acizii Lewis dau cu e. complecși 1.1 care uneori sînt substanțe stabile, de exemplu $\overset{+}{Et_2}O{-}\overset{-}{B}F_3$, un lichid distilabil la presiune normală, stabil în absența umidității; lungimea legăturii B—O este a unei legături covalente adică 1,5 Å. De asemenea sînt stabili și distilabili aducții coordinativi ai e. cu derivați de trialchilaluminiu, de exemplu $\overset{+}{Et_2}O{-}\overset{-}{Al}(t\text{-}Bu)_3$; asemenea derivați sînt utili în cataliza polimerizărilor stereospecifice, a metatezei alchenelor, și a polimerizării cu deschidere de ciclu a cicloalchenelor, pentru a da polialchenomeri.

Formarea sărurilor de trialchil- și triariloxoniu. Tratarea dialchil-eterilor cu derivați halogenați în prezența acizilor Lewis și, eventual, a sărurilor de argint duce la săruri de trialchiloxoniu:

$$R_2O + RBr + AgBF_4 \rightarrow R_3O^+\ BF_4^- + AgBr$$

Stabilitatea acestor săruri descrește în ordinea creșterii nucleofilicității anionului:

$$SbCl_6^- > BF_4^- > FeCl_4^- > AlCl_4^- < SnCl_6^{2-}$$

Fluorosulfonatul de metil și trifluorometilsulfonații de alchil pot și ei alchila e.:

$$Me_2O + MeO{-}SO_2{-}F \rightarrow Me_3\overset{+}{O}{}^-O{-}SO_2F$$

$$F_3C{-}SO_2{-}OR + R_2O \rightarrow R_3O^+\ {}^-O{-}SO_2{-}CF_3$$

Diazoalcanii alchilează sărurile de dialchiloxoniu cu acizii tari, permiţînd sinteza fluoboratului de trimetiloxoniu:

$$CH_2N_2 + Me_2\overset{+}{O}H\ BF_4^- \xrightarrow{-N_2} Me_3\overset{+}{O}\ BF_4^-$$

Fluoboratul de arildiazoniu fenilează diarileterii dînd săruri cristalizate stabile pînă la 200°C:

$$ArN_2^+\ BF_4^- + Ar_2O \xrightarrow{-N_2} Ar_3O^+\ BF_4^-$$

Epiclorohidrina reacţionează cu eteratul fluorurii de bor, dînd fluoborat de trietiloxoniu (metodă sintetică):

$$3\ CClCH_2{-}\langle\rangle O + 4\ Et_2OBF_3 + 2\ Et_2O \rightarrow 3\ Et_3\overset{+}{O}\ BF_4^- +$$

$$+ B\left[OCH\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2OEt\end{matrix}\right]_3$$

Intermediar se formează $Et_2\overset{+}{O}-CH_2-CH(CH_2Cl)-O-\overset{-}{B}F_3$ care apoi duce la sarea de trietiloxoniu. Sărurile de trialchiloxoniu se descompun prin conservare la temperatura camerei, dar cu nucleofili reacţionează ca cei mai puternici agenţi de alchilare cunoscuţi. Apa le hidrolizează imediat dînd e. şi alcooli.

$$Me_3\overset{+}{O} + 2\ H_2O \rightarrow Me_2O + MeOH + H_3O^+$$

Reacţiile e. *acetilenici*, preparaţi fie din acetalii dibromoacetaldehidei cu praf de zinc, fie prin dehidroclorurarea acetalilor monocloroacetaldehidei cu amidură de sodiu:

$$Br_2CH-CH(OR) \xrightarrow[EtOH]{Zn} BrCH{=}CHOR \xrightarrow{KOH} HC{\equiv}C-OR$$

$$ClCH_2-CH(OEt)_2 \xrightarrow[-HCl]{NaNH_2} HC{\equiv}C-OEt$$

Prin hidratare în prezenţa acizilor se obţine adiţie regiospecifică cu formare de esteri:

$$HC{\equiv}C-OR \xrightarrow{H^+} H_2C{=}\overset{+}{C}-OR \xrightarrow[-H^+]{H_2O} H_3C-CO-OR$$

Aceşti e. acetilenici au două utilizări şi anume: (i) reacţia cu compuşi carbonilici:

$$R'_2CO + HC{\equiv}COR \longrightarrow$$

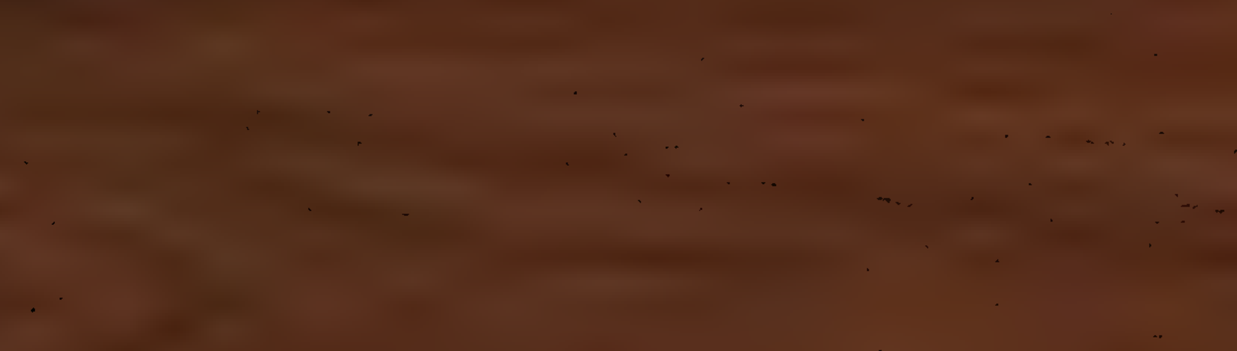
$$\rightarrow R'_2C(OH)-C{\equiv}COR \xrightarrow{H_2O/H^+} HO-CR'_2-CH_2-COOR$$

$$\rightarrow R'_2C{=}CH-CH{=}O$$

care duce la esterii β-hidroxiacizilor sau la aldehide α,β-nesaturate, şi (ii) formarea de anhidride ale acizilor carboxilici, sulfonici sau fosfonici:

$$R'COOH + HC{\equiv}COR \rightarrow R'CO-O-C(OR){=}CH_2 \xrightarrow[-AcOR]{R'COOH} (R'CO)_2O$$

sau formarea legăturilor peptidice:



Scindarea e. E., spre deosebire de esteri, nu sînt hidrolizabili în cataliză bazică, dar hidracizii îi scindează în alcool şi derivat halogenat (Hal = Br, I) (acidoliză):

$$R_2O + HHal \rightarrow ROH + RHal$$

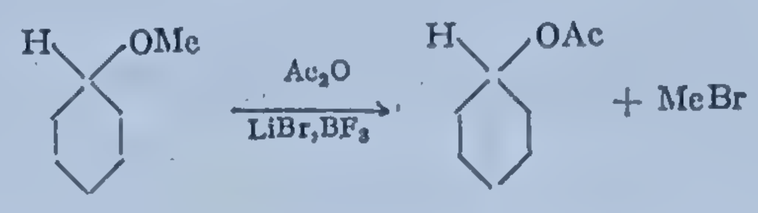
La e. nesimetrici, grupa mai voluminoasă dă alcoolul, dar adesea se scindează legătura C—O de la carbonul terţiar formîndu-se carbocationul terţiar stabil. Metoda Zeisel permite determinarea grupelor metoxi şi etoxi în e. fenolilor prin tratarea acestora cu HI concentrat; iodura de metil, respectiv etil, se captează prin distilare. Pentru scindarea Ar—O—*t*-Bu se recomandă acidul bromhidric concentrat (azeotrop) care nu provoacă descompunerea bromurii de *t*-butil în izobutenă; şi acidul *p*-toluensulfonic poate fi folosit în acelaşi scop dar la temperaturi mai ridicate. Hidroliza e. se poate efectua (la presiune) şi în prezenţa HCl, H_2SO_4, $HClO_4$. Aril-vinil-eterii cu acid percloric 70% duc la aldehide. E. pot fi scindaţi cu halogenuri de bor sau aluminiu:

$$ArOCH_3 + AlCl_3 \xrightarrow{-CH_3Cl} ArOAlCl_2 \xrightarrow[-AlCl_3]{HCl} ArOH$$

$$R_2O + BCl_3 \xrightarrow{-RCl} ROBCl_2 \xrightarrow{H_2O} ROH$$

$$ArOR + BCl_3 \rightarrow ArOBCl_2 + RCl$$

E. alifatici sînt scindaţi la temperatura camerei în $Ac_2O + LiHal + BF_3 \cdot Et_2O$:



Descompunerea metil-eterilor mono- şi polizaharidelor se poate efectua cantitativ cu BBr_3 sau BCl_3 în CH_2Cl_2. E. ciclici tensionaţi (oxirani sau epoxizi cu ciclu de 3 atomi; oxetani cu ciclu de 4 atomi) îşi deschid ciclul sub atac nucleofil (Y = NR_2, SR, OR etc.):

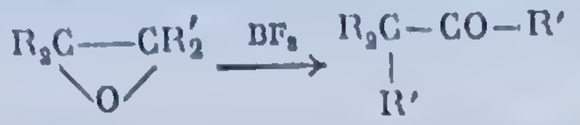
$$R{-}\langle\rangle O \xrightarrow[2)\ H^+/H_2O]{1)\ \ddot{Y}^-} R-CHOH-CH_2-Y$$

Epoxizii nesimetric substituiţi sînt atacaţi de nucleofili la carbonul mai puţin substituit. În atac electrofil însă, se formează carbocationul cel mai stabil:

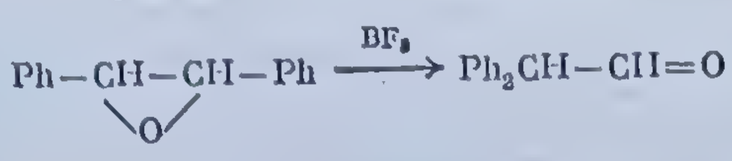
$$Ph-\langle\rangle O \xrightarrow{HX} Ph-\overset{+}{C}H-CH_2OH \rightarrow Ph-CHX-CH_2OH$$

Acizii Lewis catalizează polimerizarea cu deschidere de inel a oxiranilor nesubstituiţi sau monosubstituiţi. Oxiranii poli-

substituiți se transpun :



Grupa care migrează este cea mai puțin electrodonoare :

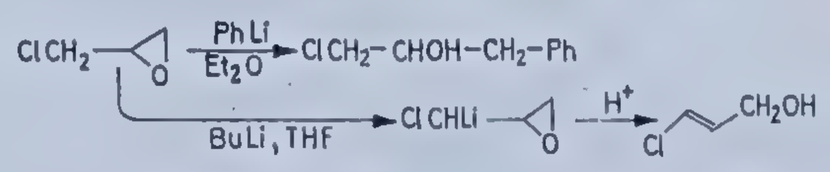


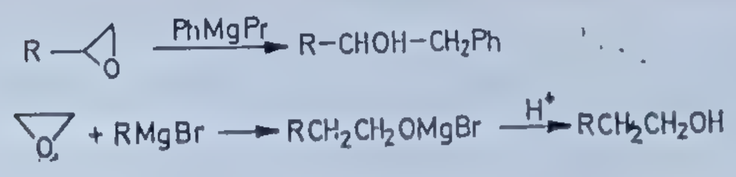
O reacție importantă este deschiderea de ciclu sub acțiunea compușilor organometalici.
Derivații de alchilsodiu duc la β-eliminări cu formare de alchene :

$$NaEt + Et_2O \rightarrow C_2H_6 + H_2C{=}CH_2 + EtONa$$

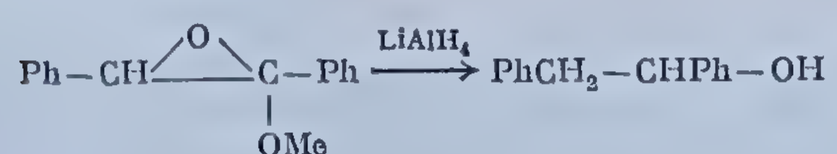
$$ROCH{=}CH_2 + BuLi \rightarrow ROLi + C_2H_2 + BuH$$

Compușii organometalici și mai ales cei Grignard duc la formarea de noi legături C—C prin atac nucleofil asupra oxiranilor (epoxizilor) :

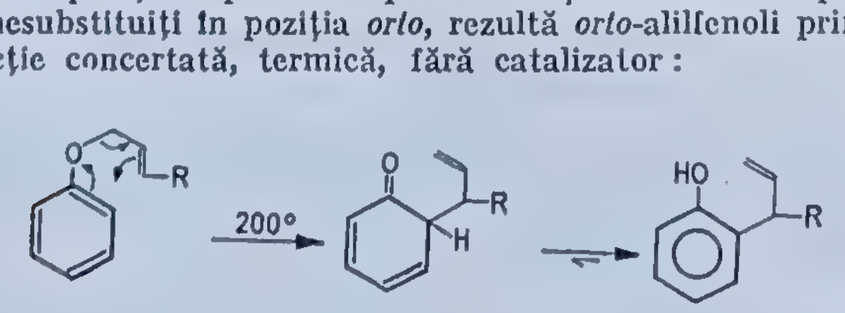




Deși eterii sînt stabili față de hidrurile complexe, în prezența acizilor Lewis legăturile C—O pot fi reduse, de ex. în epoxi-eteri :

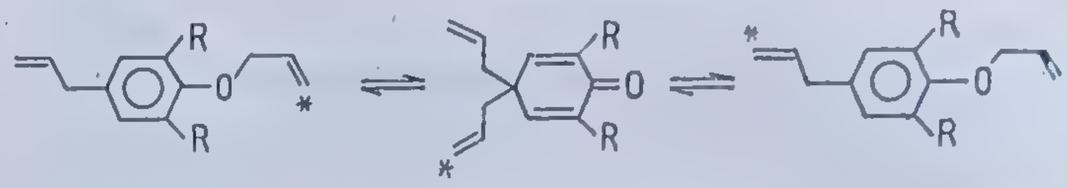


Și tetrahidrofuranul este scindat de $LiAlH_4 + AlCl_3$.
Transpoziția Claisen a e. alilici ai fenolilor este un caz special de transpoziție Cope care se poate desfășura în două etape. La e. nesubstituiți în poziția *orto*, rezultă *orto*-alilfenoli printr-o reacție concertată, termică, fără catalizator :

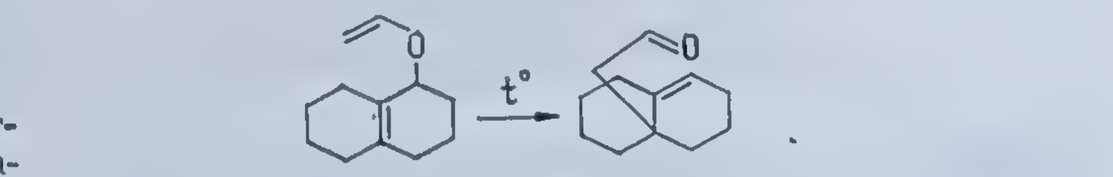


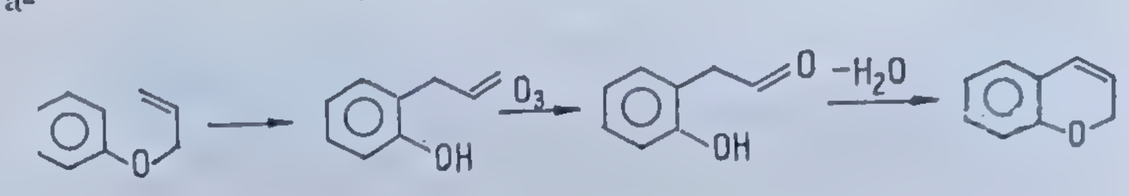
Reacția a fost descoperită de Claisen în 1912 și se poate aplica și la alil-vinil-eteri. Cînd pozițiile *orto* sînt substituite, intermediarul ciclohexadienonic suferă o a doua transpoziție tot cu stare de tranziție ciclică, ducînd la un produs *para*-substituit (transpoziția *para*-Claisen) :

Așa cum rezultă din formule, în transpoziția *orto* grupa alilică devine inversată, în timp ce în transpoziția *para* ea își recapătă orientarea inițială din e. alil-fenolic.
Dovezile pentru acest mecanism au constat atît în marcarea (cu substituenți sau izotopi) a atomilor grupei alil, cît și în captarea intermediarilor dienonici ca aducți Diels-Alder cu anhidridă maleică (Schmid). S-a dovedit și schimbul grupelor alil, prin marcaj izotopic cu $^{14}C(*)$:

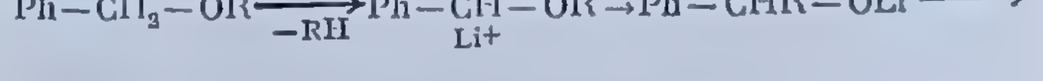


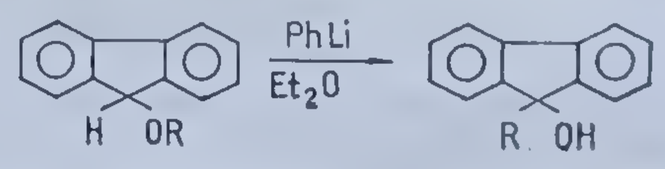
Ca aplicații sintetice se menționează reacțiile :





Transpoziția Wittig. În 1942, Wittig a descoperit că bazele tari (PhLi) transpun unii e. la alcooli :

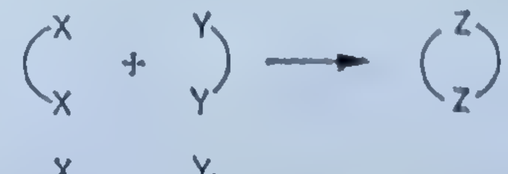


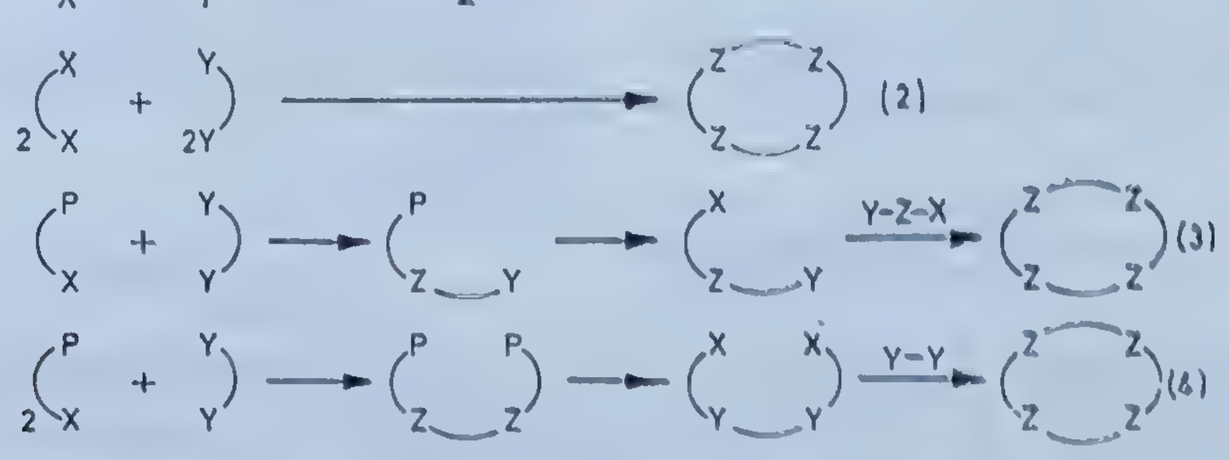


Bibl.: Patai S. (ed.), *The Chemistry of the Ether Linkage*, Interscience-Wiley, New York, 1967.

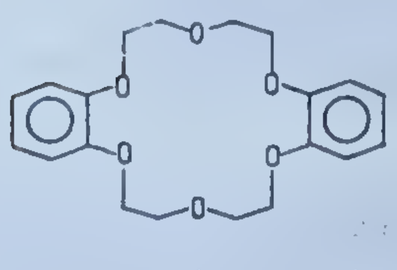
ETERI COROANĂ, polieteri macrociclici cu inele de mărime cuprinsă între 12 și 60 de atomi. În prezent se includ în clasa e.c. polieterii aciclici precum și compușii care mai conțin pe lîngă funcția eterică și alți atomi care posedă electroni neparticipanți ca azot, sulf, fosfor, arsen etc. E. c. au fost descoperiți de către chimistul firmei DuPont, Charles J. Petersen (premiul Nobel pentru chimie—1987), care publică prima lucrare din această serie în anul 1967. Lucrările privind sintezele și proprietățile e.c. datează însă din anul 1962. Descoperirea acestor compuși a fost accidentală. Petersen a obținut primul e.c., randament 0,4%, ca un produs secundar în sinteze care urmăreau obținerea de noi agenți de complexare ai cuprului și a altor metale tranziționale, complecși utilizați ca agenți de prevenire a oxidării polimerilor. Curiozitatea științifică a lui Petersen de a stabili structura unui compus care nu reprezenta scopul cercetării sale a fost decisivă în descoperirea e.c. Uimitor a fost faptul că deși nu

conţinea grupări fenolice, compusul secundar era solubil în metanol dar numai în prezenţă de hidroxid de sodiu. Metodele spectrale IR, RMN şi în acest caz mai ales UV şi spectroscopia de masă au contribuit decisiv la formularea corectă a structurii noului compus ca dibenzo (18)-coroană-6 şi excluderea structurii de tip 1,4,7-trioxaciclonononă **2**, aşa cum ar fi rezultat pe bază de analiză elementară. Din cauza structurii toroidale, a devenit evident că ionul de sodiu se plasa în centrul moleculei, unde era reţinut de forţe de tip electrostatic între ionul pozitiv şi dipolii negativi ai celor şase atomi de oxigen aranjaţi simetric în structura poliheterică. Din punct de vedere istoric, primul **e.c. 3** a fost descoperit în anul 1937 de către Lütringhaus, dar care nu a recunoscut proprietăţile acestei clase; lucrarea respectivă, ca şi următoarea care se referea la compusul **4** au fost date uitării timp de peste 30 de ani. După anul 1967, studiile **e.c.** au fost preluate şi de alte echipe din lume, printre care Donald J. Cram (SUA) şi Jean-Marie Lehn (Franţa), au adus contribuţii excep-

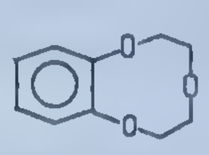




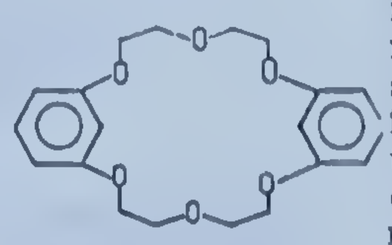
ţionale în acest domeniu, contribuţii pentru care au fost răsplătiţi cu premiul Nobel pentru chimie—1987.



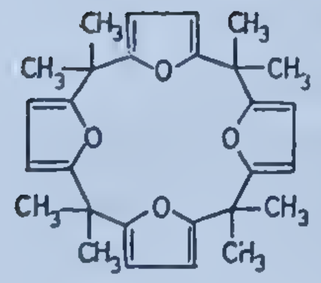
1



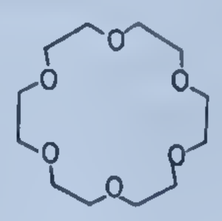
2



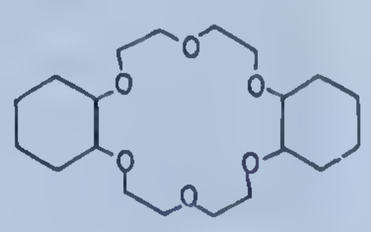
3



4



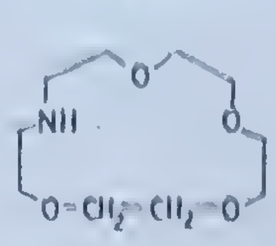
18-coroană-6



Diciclohexil-18-coroană-6

E.c. au proprietatea extraordinară de a dizolva compuşi anorganici în medii organice şi de a accelera un număr impresionant de reacţii de substituţie nucleofilă, reacţii de eliminare etc., datorită faptului că anionul este liber, nesolvatat.

Nomenclatura propusă de către Petersen se formulează din (a) o cifră care indică mărimea inelului poliheteric, urmată de (b) cuvîntul coroană, după care se menţionează (c) numărul atomilor de oxigen. În cazul în care **e.c.** mai conţin şi inele benzenice sau ciclohexanice, nomenclatura se începe cu numărul şi denumirea inelelor condensate structurii ciclice. Dacă **e.c.** conţine unul sau mai mulţi atomi de oxigen înlocuiţi cu azot sau sulf, se menţionează la începutul denumirii, poziţia, numărul şi tipul atomului care substituie atomul (atomii) de oxigen.



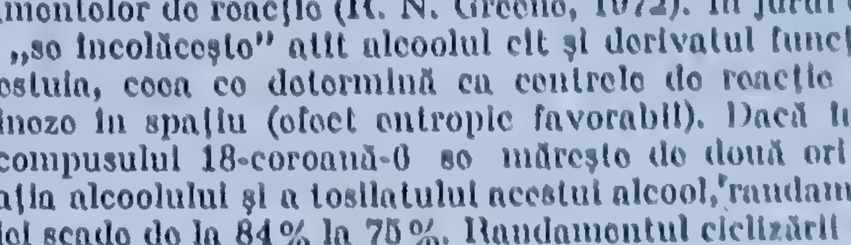
Monoaza-15-coroană-5

1,10-diaza-18-coroană

Metode de obţinere a e.c. Deşi există multe metode de sinteză a **e.c.**, strategiile cele mai importante au la bază patru scheme fundamentale prin care sintezele se efectuează fie într-o singură etapă (reacţiile (1) şi (2)), fie în două etape (reacţiile (3) şi (4)):

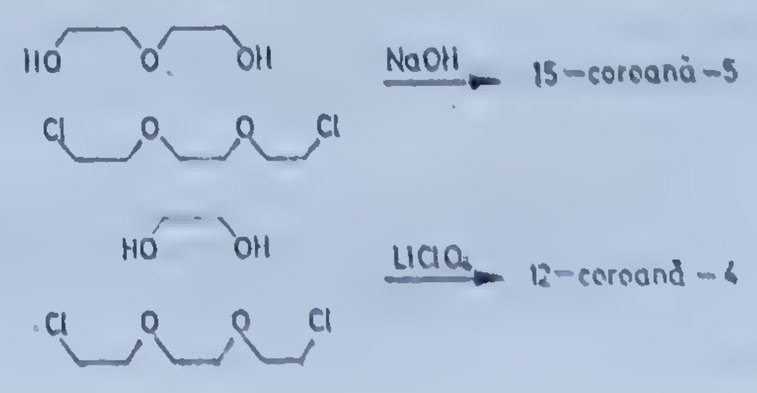
(1)

Produşii de ciclizare rezultă alături de cantităţi variabile de produşi liniari. Adăugarea la mediul de reacţie a unui cation de metal alcalin conduce la îmbunătăţiri spectaculoase a randamentelor de reacţie (R. N. Greene, 1972). În jurul cationului „se încolăceşte" atît alcoolul cît şi derivatul funcţional al acestuia, ceea ce determină ca centrele de reacţie să se învecinoze în spaţiu (efect entropic favorabil). Dacă în sinteza compusului 18-coroană-6 se măreşte de două ori concentraţia alcoolului şi a tosilatului acestui alcool, randamentul reacţiei scade de la 84% la 75%. Randamentul ciclizării scade şi în cazul în care *t*-BuOK se înlocuieşte cu hidroxidul de



8-coroană-6

tetrabutilamoniu. Dacă în cazul precedent explicaţia scăderii de randament este speculativă, în cazul din urmă este evident că volumul mare al cationului sării de amoniu face puţin probabilă posibilitatea complexării şi deci diminuarea efectului „matrice" al cationului. Volumul cationului determină mărimea inelului poliheteric. Astfel Na^+ facilitează sinteza unor inele de 15 atomi, în timp ce cationul de Li^+ favorizează sinteza de **e.c.** cu inele de 12 atomi:



Reacția fundamentală în sinteza de **e.c.** este sinteza Williamson. Atomul de halogen sau grupările esterice sînt substituite de grupări alcoxi, rezultate din alcoolul respectiv și o bază. În mod curent se utilizează ca baze hidruri, hidroxizi, carbonați și uneori fluoruri ale metalelor alcaline. Sintezele se efectuează în solvenți ca terahidrofuran (THF), dioxan, dimetoxietan (DME), dimetilsulfoxid (DMSO), *n*-butanol și *t*-butanol. Temperatura de reacție este de obicei temperatura camerei sau cîteva grade deasupra temperaturii camerei. Prezentarea unor detalii de sinteză va permite ilustrarea unor reacții din schema generală de sinteză, a modului în care influențează asupra randamentului reactivitatea grupei înlocuite, influența solventului și a catalizatorilor. Substituirea halogenului :

$$ClCH_2CH_2(OH_2CH_2C)_3OH \xrightarrow[DME]{t\text{-BuOK}} \text{18-coroană-6}$$

5

din halohidrina **5** decurge cu randamente foarte mici (cca 2%). Același compus se obține cu randamente superioare dacă se utilizează ca reactanți glicolul și tosilatul acestuia, în prezența *t*-BuOK :

$$HO(CH_2CH_2O)_3H + TsO(CH_2CH_2O)_3Ts \xrightarrow{t\text{-BuOK}} \text{18-coroană-6}$$

DMSO : 84% ; THF : 30—60% ; DME : 93%

Deși randamentele nu sînt relativ remarcabile, autorii acestei sinteze (R. N. Greene, 1972) recomandă utilizarea THF ca solvent, avînd în vedere că prelucrarea amestecului de reacție se face în acest caz cel mai simplu. Rezultate mulțumitoare privind randamentul reacției se obțin și în cazul în care se utilizează ca reactanți glicol, clorură de tosil, hidroxizi ai metalelor alcaline și solvenți ca dioxan, DME, THF etc. :

$$CH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2 \xrightarrow[\text{bază}]{TsCl} \left[CH_2(CH_2OCH_2)_nC_2H \right] \rightarrow OCH_2(CH{-}O{-}CH_2)_nCH_2$$

(OH / OTs / OH)

Reacțiile efectuate în dioxan au randamente maxime, dacă condiția termică este de 60—80°C. Etilenoxidul în prezența BF_3 gazos și fluoroboraților unor metale alcaline se transformă în **e.c.** Reacția este interesantă și din punct de vedere industrial :

$$\text{epoxid} \xrightarrow[MBF_4]{BF_3 \text{ gazos}} \text{12-coroană-4} + \text{18-coroană-6} + \text{15-coroană-5}$$

Efectul mărimii cationului din sărurile MBF_4 asupra distribuției de **e.c.** este redat în tabelul 1. În general, selectivitatea este dictată de asemănarea dintre diametrul cationului și diametrul interior al **e.c.**

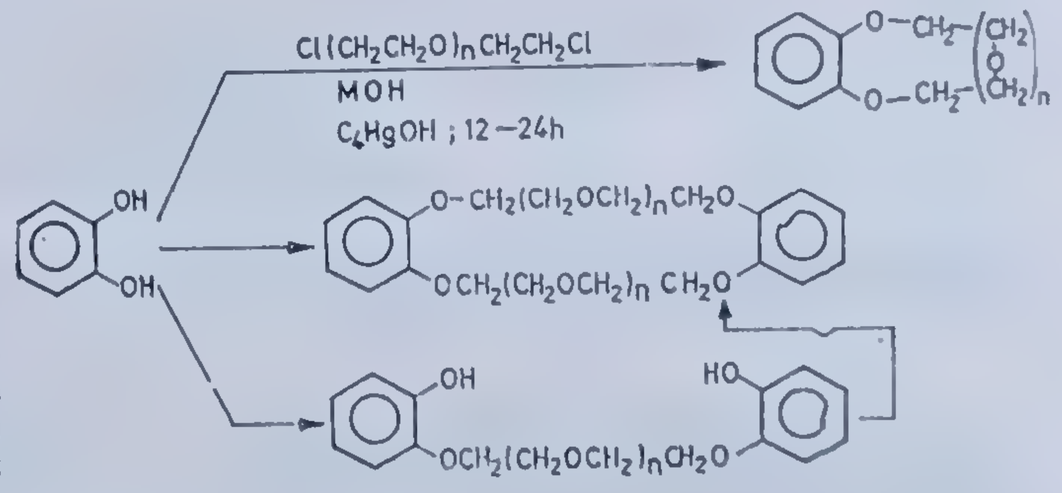
Tabelul 1

Efectul cationului în sinteza de eteri coroană

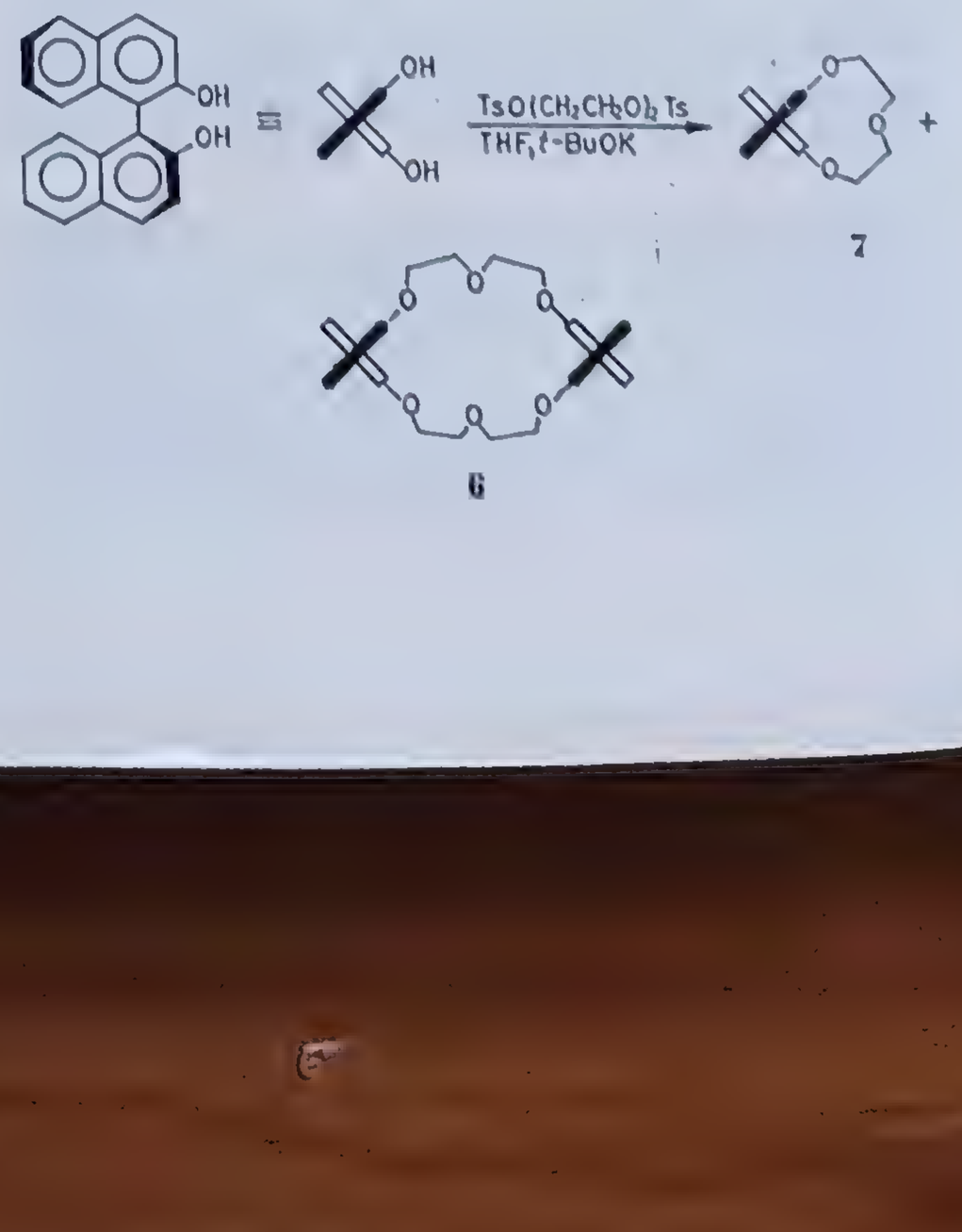
Sare (diametru cation, Å)	12-C-4 (1,2 Å)*	15-C-5 (1,7—2,2Å)*	18-C-6 (2,6—3,2 Å)*
$LiBF_4$(1,2)	30%	70%	—
$NaBF_4$(1,90)	25%	50%	25%
$Ca(BF_4)_2$ (1,98)	50%	50%	—
$Sr(BF_4)_2$ (2,26)	10%	45%	45%
KBF_4 (2,66)	—	—	100%
$Ba(BF_4)_2$ (2,70)	10%	30%	60%
$CsBF_4$ (3,88)	—	—	100%

* diametrul interior al cavității **e.c.**

Sarea de K^+ și de Cs^+ determină formarea exclusivă a **e.c.** cu diametrul cel mai mare. Efectul de „matrice" este surprinzător de neselectiv în cazul compusului cu bariu. Benzo- și dibenzo- **e.c.** se obțin din reacția pirocatechinei cu 1,ω-dihaloderivatul unui polietilenglicol, în prezență de NaOH. Reacția se poate efectua într-o singură etapă sau în două etape :



Hidrogenarea benzo-**e.c.** cu compuși de ruteniu, paladiu sau nichel permite sinteza de ciclohexil-**e.c.** Prin metode asemănătoare cu sinteza de benzo-**e.c.** se obțin compuși în care nucleul aromatic este înlocuit cu nuclee heteroaromatice ca piridină, furan, bifenil, naftalină etc. Benzo-**e.c.** se transformă în alchilbenzo-**e.c.**, nitro-benzo-**e.c.** sau acizi benzosulfonici-**e.c.**, prin reacții de alchilare, nitrare și respectiv sulfonare ale nucleului aromatic. **E.C.** chirali sînt utilizați la separarea de enantiomeri ai aminoacizilor și aminelor, în cataliză asimetrică și în modelarea reacțiilor enzimatice. Reacția (—)-(S)-2,2′-dihidroxi-1,1′-binaftilului în calitate de componentă diolică chirală, cu ditosilatul dietilenglicolului, folosind ca solvent THF, în prezență de *t*-BuOK, conduce la eterii chirali **6** și **7** în proporție de 1 :6.



Utilizarea e.c. în sinteza organică. E.c. sînt foarte buni catalizatori de transfer de fază, mai ales în sistemele solid-lichid, și mai rar în sistemul apă-fază organică. E.c. complexează cationul metalic, nucleofilul fiind transportat în fază lichidă în calitate de contraion, nesolvatat :

$$M^+Nu^-_{solid} \overset{\text{e.c. soluție}}{\rightleftharpoons} \text{e.c. } M^+Nu^-_{sol.} \overset{R\text{-}Y_{sol.}}{\rightleftharpoons} \text{e.c. } M^+Y^-_{sol.} \rightleftarrows \underset{R-Nu\ sol.}{+}$$

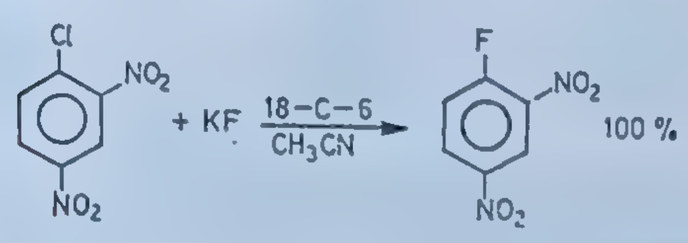
$$\text{e.c. } M^+Y^-_{sol.} \rightleftarrows \text{e.c.} + M^+Y^-_{solid}$$

Exemple :

$$C_6H_5CH_2OTs + X^- \xrightarrow[CH_3CN]{18-C-6} C_6H_5CH_2X + TsO^-$$

Viteza de reacție crește în ordinea $N_3^- > CH_3COO^- > CN^- > F^- > Br^- > Cl^- > I^- > SCN^-$
În absența e.c. viteza crește astfel : $CN^- > I^- > SCN^- > N_3^- > Br^- > Cl^- > CH_3COO^-$.
Compușii fluorurați se obțin din alți derivați halogenați, la tratare cu KF în prezența de 18-C-6. Reacționează la substituție clorul sau bromul din compuși saturați, nesaturați, aromatici, cloruri acide și sulfocloruri :

$$C_{18}H_{17}Br + KF \xrightarrow[CH_3CN]{18-C-6} \underset{92\%}{C_8H_{17}-F} + \underset{8\%}{C_6H_{13}-CH=CH_2}$$



$$CH_3COCl + KF \xrightarrow[CH_3CN]{18-C-6} CH_3-C(=O)-F \quad 100\ \%$$

$$R-SO_2Cl + KF \xrightarrow[CH_3CN]{18-C-6} R-SO_2F.$$

Reacțiile de substituție ale ionului cian sînt activate de e.c. Este interesant de remarcat că în cazul derivaților primari, clorul se substituie de circa 100 de ori mai repede decît bromul, în prezența e.c. :

$$C_6H_5CH_2X \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH_2-CN \qquad X=Cl,\ Br$$

În cazul unor compuși, în care halogenul este ecranat steric, fiind ușor disponibil a reacționa după schema unei transpoziții Favorski, în prezența e.c. halogenul se substituie cu ionul cian, chiar la temperatura camerei :

Se cunosc un număr foarte mare de exemple și de alte cazuri de substituție de halogen cu ionul cian în prezența e.c. Se mai menționează aici substituția clorului din trimetilclorosilan și din cloruri acide :

$$(CH_3)_3Si-Cl + KCN \xrightarrow[CH_3Cl_3]{18-C-6} \underset{45\%}{(CH_3)_3Si^-CN}$$

$$Ar-COCl + NaCN \xrightarrow[CH_2Cl_2]{18-C-6} Ar-CO-CN + NaCl$$

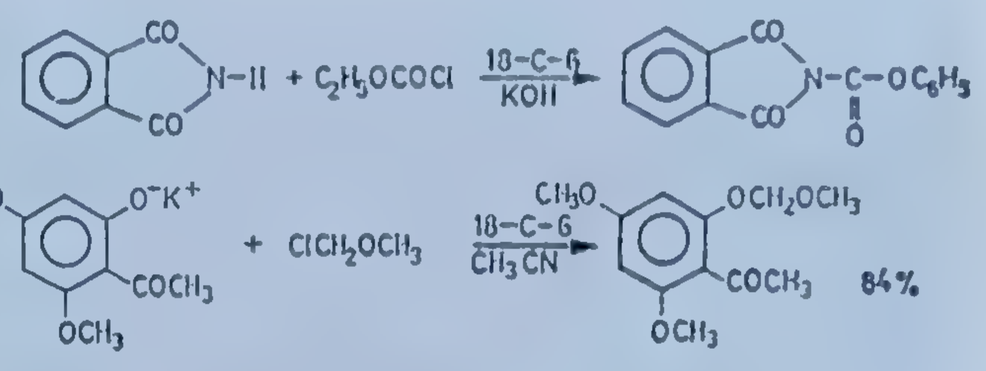
E.c. promovează și reacții de substituție ale ionului azidă (N_3^-), carboxilat ($RCOO^-$), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-) etc. :

$$R-Br + R'COOK \xrightarrow[CH_3CN]{18-C-6} \underset{85-99\%}{R'COOR}$$

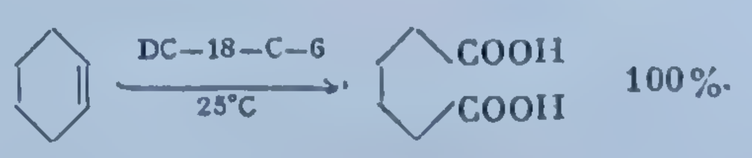
$R : CH_3CH_2CH_2-$; $CH_3(CH_2)_7-$

$R' : CH_3$; $(CH_3)_2CH-$

Utilizînd e.c. se realizează cu randamente mari de reacții *N*-alchilare și *O*-alchilare cu ajutorul derivaților halogenați saturați sau aromatici :



Reacțiile de oxidare cu $KMnO_4$, K_2CrO_4, O_2 în mediu bazic, KO_2 decurg cu randamente mari, de multe ori cantitative :

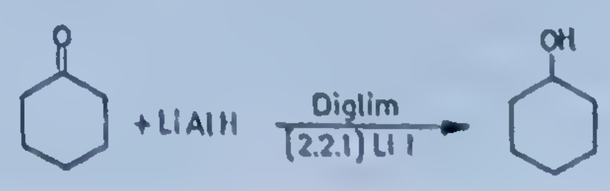


$$RCH_2-X \xrightarrow[DC-18-C-6]{K_2Cr_2O_4,\ 100^\circ C} R-CH=O$$

$$RCH_2CN + O_2 \xrightarrow[18-C-6]{1.\ t\text{-}BuOK,\ THF} R-COOH$$

$$R-X \xrightarrow[DMSO;\ 18-C-6]{KO_2} R-OH \quad 41-75\%$$

Reducerea în prezența e.c. se realizează cu hidruri complexe, de obicei în sisteme bifazice :



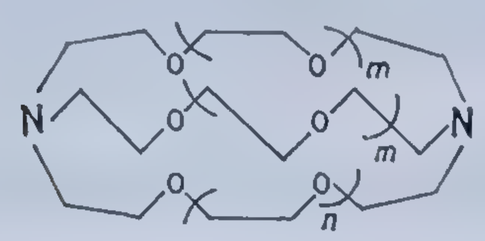
E.C. se utilizează şi în reacţiile sărurilor de diazoniu, reacţia Wittig, Horner-Emmons :

$$C_6H_5-CHO + [Ph_3PC_2H_5]^+Br^- \xrightarrow[K_2CO_3]{18-C-6} \rightarrow PhCH=CHCH_3$$

$$C_6H_5-CH=O + PhCH_2PO(OC_3H_7) \xrightarrow[KOH]{18-C-6} \rightarrow PhCH=CHPh$$

96 %

Criptanzii, molecule cu formă sferică, au fost sintetizaţi şi studiaţi intens de către J.-M. Lehn. Aceste molecule au proprietatea de transport de cationi şi activarea anionilor. În



$m = 0$ $n = 1$ [2.1.1]
$m = 1$ $n = 0$ [2.2.1]
$m = 1$ $n = 1$ [2.2.2]

funcţie de mărimea cavităţii, cationii pot forma selectivi criptaţi. Li^+ are mărime complementară cu criptandul (2.1.1), Na^+ cu criptandul (2.2.1), iar K^+ cu criptandul (2.2.2). Criptanzii anionici rezultă din compuşii poliamidici protonaţi care leagă anioni, ca de exemplu F^-, Cl^-, Br^-. S-au sintetizat şi criptanzi care coordinează molecule tetraedrice cum ar fi ionul amoniu, NH_4^+. Criptanzii cu cavitate sferică mai mare coordinează metale tranziţionale, dicationi sau dianioni liniari. Asocierile moleculare realizate cu molecule care ele însile au o dimensiune apreciabilă, au fost denumite supramolecule. Între speciile chimice care interacţionează, interacţiuni bazate pe complementaritate moleculară, apar tipuri de legături noi, denumite generic legături intermoleculare. În funcţie de forma cavităţii, se cunosc şi alte tipuri de compuşi, cum ar fi cavitanzii capabili să includă o moleculă de $CHCl_3$, CH_2Cl_2 etc. Compuşii de tip cuşcă, care includ într-un volum o moleculă oaspete, au primit denumirea de carceranzi. Cram a introdus conceptele de moleculă-gazdă şi moleculă-oaspete. Condiţia stereoelectronică de formare a complecşilor de tip gazdă-oaspete a rezultat în urma unor studii intense pe modele moleculare şi cu ajutorul determinărilor de raze X. Studiile de raze X efectuate la **e.c.** necomplexaţi au arătat că în numeroase cazuri aceştia nu conţin cavităţi aranjate favorabil din punct de vedere geometric în vederea complexării. Structura cristalului complexului unui **e.c.** cu un ion metalic indică faptul că, prin complexare, molecula gazdă suferă o reorganizare geometrică. Sînt şi cazuri în care molecula gazdă este preorganizată, adică în stare necomplexată are aceeaşi structură ca şi în stare complexată.

ETIL, CH_3-CH_2-, rest hidrocarbonat monovalent al etanului, existent într-un mare număr de compuşi organici, de exemplu : clorura de etil (CH_3-CH_2-Cl) ; etilamina ($CH_3-CH_2-NH_2$) ; etilmercaptanul (CH_3-CH_2-SH) ; etanolul (CH_3-CH_2-OH) ; acetatul de e. ($CH_3-COO-CH_2-CH_3$). Compuşii organici care conţin restul e. prezintă în spectrul infraroşu absorbţii caracteristice la următoarele frecvenţe (valori aproximative) : 2870 şi 2960 cm^{-1} (întinderi ale grupei CH_3) ; 2850 şi 2925 cm^{-1} (întinderi ale grupei CH_2) ; 1380 şi 1460 cm^{-1} (deformaţii ale grupei CH_3) ; 1430—1470 cm^{-1} (deformaţii ale grupei CH_2). Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară protonică (^1H-RMN) al compuşilor ce posedă grupă e. se caracterizează — în lipsa altor cuplaje suplimentare cu protoni din substituent — prin aspectul său de triplet-cuartet (cu intensităţi relative ale maximelor 1 :2 :1 şi respectiv 1 :3 :3 :1 şi constantele de cuplaj, J, egale) corespunzînd grupelor CH_3 şi respectiv CH_2 (fig. 1).

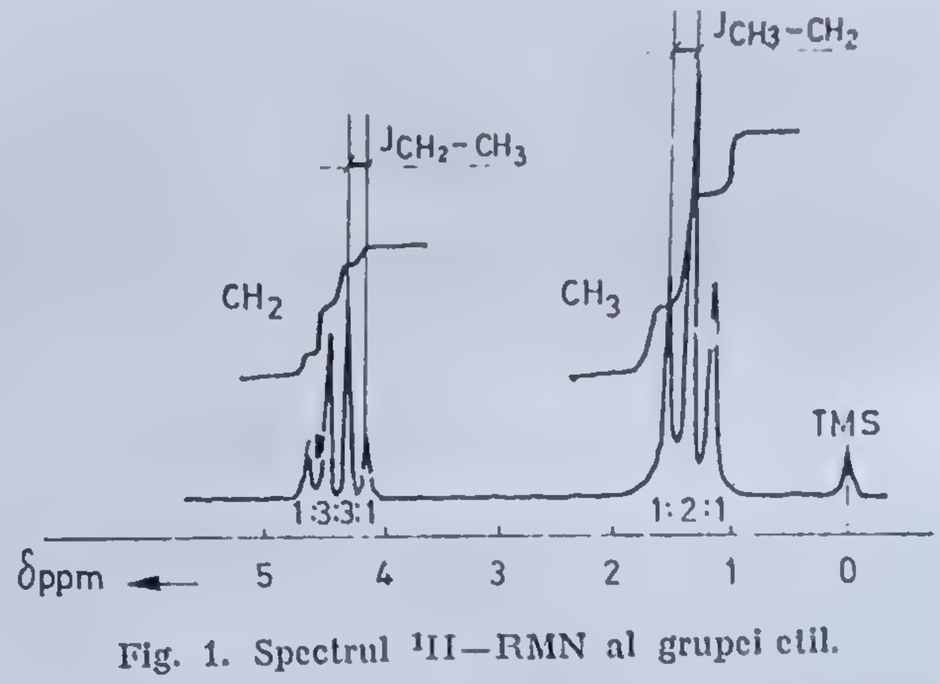


Fig. 1. Spectrul ^1H—RMN al grupei etil.

Valorile deplasărilor chimice (δ) ale acestor semnale sînt puternic dependente de natura substituentului. De exemplu, în comparaţie cu valoarea δ pentru etan (0,86 ppm), valorile δ pentru cîţiva compuşi etilici (CH_3-CH_2-X) sînt :

X =	δ(ppm)	CH_2	δ(ppm)	CH_3
Cl		3,47		1,33
Br		3,37		1,66
OH		3,59		1,18
C_6H_5		2,63		1,21
NH_2		2,74		1,10
COOH		2,36		1,16

ETILBENZEN, C_8H_{10}, $C_6H_5C_2H_5$, , hidrocarbură alchil aromatică, omolog al benzenului.

Proprietăţi fizice

Lichid incolor cu miros tipic aromatic. Masa mol. 106,17 ; p.t. —94,975°C ; p.f. 136,186°C, dt/dp, °C/mmHg 0,04898 ; d_4^{20} 0,867 g/ml ; n_D^{20} 1,49588 ; temperatura critică 346,4°C ; presiunea critică 37 atm ; căldura specifică 0,420 cal/g°C (25°C) ; căldura de vaporizare 10,097 kcal/mol (25°C), 8,60 kcal/mol (p.f.) ; căldura de formare — 2,97 kcal/mol (l), 7,12 kcal/mol (v) ; căldura de combustie 1091,3 kcal/mol (l), 1101,13 kcal/mol (v) ; energia liberă de formare 28,614 kcal/mol (l), 31,20 kcal/mol(v) ; entropia 60,99 cal/mol. grd. (l), 86,15 cal/mol. grd (v) ; capacitatea calorică molară 44,5 cal/mol. grd (l), 30,7 cal/mol. grd. (v) ; temperatura de autoaprindere 465°C ; punctul de inflamabilitate 15°C ; conductibilitatea termică 0,34 mcal/s. cm°C ; viscozitatea (vas închis) 0,678 cP (20°C) ; tensiunea superficială 30,2 dyn/cm (10°C) ; presiunea de vapori 100 mm Hg la 74,105°C, 500 mm Hg la 121,266°C, 1000 mm Hg la 146,71°C, 1500 mm Hg la 163,47°C ; solubilitatea apei în e. 0,026 fracţii molare (27°C) ; solubilitatea e. în apă 0,000035 fracţii molare (27°C) ; solubil în hidrocarburi, alcool etilic şi solvenţi organici ; cu apa formează un azeotrop cu 67 % e. care are p.f. 33,5°C (60 mm Hg).

Proprietăţi chimice

Principala proprietate a e. este dehidrogenarea cu formarea stirenului. Practic, întreaga cantitate de stiren, monomer de mare importanţă industrială, rezultă din e. :

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{cat.} C_6H_5CH=CH_2 + H_2$$

catalizatorii utilizați sînt pe bază de $ZnO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaO$ sau Na_2O_3 KOH Cr_2O_3. Prin oxidare cu aer în fază lichidă în prezență de săruri de cobalt sau mangan rezultă acetofenona

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[110-115°C]{O_2} C_6H_5COCH_3 + H_2O$$

Într-o altă tehnică de oxidare, e. formează etilhidroperoxid care prin reacție cu propena produce propenoxid și feniletanol care dă stiren prin deshidratare:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CH(OOH)CH_3$$

$$C_6H_5CH(OOH)CH_3 + CH_2=CH-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH(OH)CH_3 + CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2$$

E. prin oxidare energică în soluție conduce la acid benzoic:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O$$

În ultimul timp se fac cercetări avansate asupra oxidehidrogenării catalitice a e. la stiren, utilizînd ca acceptori de hidrogen, oxigen sau halogeni, în prezența unor catalizatori de tip fosfați sau oxizi de staniu, procedeu mai avantajos din punct de vedere energetic în comparație cu dehidrogenarea:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[450-600°C]{cat.} C_6H_5CH=CH_2 + H_2O$$

E. dă reacții de disproporționare cu catalizator $HF-BF_3$. Migrarea grupelor etil este mai rapidă ca a celor metil. În prezența unui exces de $HF-BF_3$ are loc disproporționarea aproape totală a e. la 0°C. E. poate da reacții specifice nucleului aromatic ca nitrare, sulfonare, halogenare etc. De asemenea, poate da reacție de hidrogenare la etilciclohexan.

Metode de obținere

Cînd se tratează cu sodiu metalic un amestec de bromobenzen și bromoetan se obține e. (Fittig 1863):

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br \xrightarrow{Na} C_6H_5CH_2CH_3 + 2NaBr$$

S-a dovedit că în această reacție ia naștere întîi compusul organometalic aromatic, fenilul sodat, care reacționează apoi cu derivatul halogenat alifatic (P. P. Șorighin, H. Schulbach);

$$C_6H_5Br + 2Na \rightarrow C_6H_5Na + NaBr$$

$$C_6H_5Na + BrC_2H_5 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + NaBr$$

Clorura de aluminiu catalizează reacția benzenului cu clorura de etil la temperatura camerei cu degajare de acid clorhidric și formare de e. (Friedel și Crafts 1877):

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_6H_5C_2H_5$$

Produsul rezultat poate reacționa mai departe cu derivatul halogenat, formînd dietil-, trietil- pînă la hexaetilbenzen, funcție de proporțiile inițiale ale reactanților. Un exces de benzen favorizează evident formarea produsului monosubstituit. Alchenele se comportă în reacția Friedel Crafts la fel ca derivații halogenați; din etenă și benzen rezultă e.:

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 \quad \Delta H = -114{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Reacția este în aparență o adiție a hidrocarburii aromatice la dubla legătură etilenică; cînd reacția are loc în prezența $AlCl_3$ are loc de fapt întîi o adiție de acid clorhidric (provenit ca urme din hidroliza parțială a clorurii de aluminiu) la dubla legătură cu formarea derivatului halogenat (reacție catalizată și ea de clorura de aluminiu). Urmează apoi o reacție Friedel-Crafts normală. Reacția poate avea loc și în fază gazoasă cu catalizator acid fosforic, sau trifluorură de bor pe alumină sau zeoliți sintetici. Se poate obține e. și din alchilarea cu etanol a benzenului, catalizată de BF_3, la temperaturi și presiuni mai ridicate, dar cu randamente mai mari la derivat monoalchilat (45—48 %):

$$C_6H_6 + C_2H_5OH \xrightarrow[115 \text{ atm}]{210°C} C_6H_5C_2H_5 + H_2O$$

În locul alcoolului se pot utiliza eteri sau esteri ai etanolului.

Fabricarea e. În secolul XIX, e. rezulta din fracția C_8 de la distilarea uleiului ușor obținut la gazeificarea cărbunilor, fracție ce conține 7—9 % e. Mai tîrziu s-a separat din fracția C_8 de la reformarea catalitică în care e. se află în proporție de 8—13 %. Obținerea sintetică a e., din alchilarea benzenului cu etena a fost realizată în 1935 în Germania, SUA și alte țări. În prezent mai mult de 90 % din producția mondială de e. provine din alchilare și mai puțin de 10 % din separare din fracții petroliere. E. este fabricat în principal pentru obținerea stirenului. Există două surse de e.: recuperarea din amestecurile cu xileni și sinteza din benzen și etenă. Tehnologia separării e. din fracții xilenice necesită operația de superfracționare deoarece p.f. al e. (136,2°C) este foarte apropiat de cel al xilenilor (138,3°C *o*-xilen, 139,1°C *m*-xilen). Volatilitatea scăzută a amestecului e.-xileni necesită un mare număr de talere și rații mari de reflux. Se utilizează ca materii prime extractele aromatice din benzine de reformare (20—30 % e.), dar se pot utiliza și extracte din petrol lampant, motorină, benzină de piroliză și gudroane de cocserie. Separarea e. din aromate C_8 la o puritate de 99,8% cu un grad de recuperare de 95 % necesită 330 talere teoretice (390 practice cu o eficacitate a talerului de 0,85) și rații de reflux de 80—90/1. Există mai multe variante ale procesului. Cosden (1957, prima instalație) utilizează 3 coloane de 62 m înălțime și 4,6 m diametru, în serie, la un conținut de e. în fracția xilenică de 28 %. Fluor realizează separarea în 2 coloane de 87 m înălțime cu 340 talere reale. Union Carbid revendică obținerea e. 99,8 % cu un grad de recuperare peste 95 %, cu un număr de 410 talere reale și rații de reflux 55/1, dintr-o fracție xilenică cu 36,4 % e. Se realizează procesul în 2 coloane cu talere perforate (280 mm între talere) de 60 m înălțime și 6,2 m diametru. Se lucrează la 2—4 at, cu o temperatură de circa 163°C la vîrf și 204°C la bază. Există și alte variante propuse pentru separare, ca absorbția pe site moleculare (U.O.P.), care reține preferențial e. din amestec. Se pot atinge grade de recuperare de 99 % la purități ale e. de 99,7 % (v. xileni separare).

Tehnologia alchilării benzenului cu etena (v. *Alchilare*). Cea mai mare parte din e. provine din acest proces. Alchilarea benzenului cu etena constă dintr-o serie de reacții succesive reversibile care pot avea ca rezultat final alchilarea totală a nucleului aromatic. Formarea polietilbenzenilor decurge cu viteză mai mică, introducerea grupelor etil reducînd

reactivitatea nucleului aromatic. Pentru aceste reacții succesive de ordinul 1, în prezența clorurii de aluminiu :

$$C_6H_6 \xrightarrow{k_1} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{k_2} C_6H_4(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k_3}$$

$$\rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3 \xrightarrow{k_4} C_6H_2(C_2H_5)_4 \xrightarrow{k_5} C_6H(C_2H_5)_5 \xrightarrow{k_6}$$

$$\rightarrow C_6(C_2H_5)_6$$

raportul constantelor de viteză este : $k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 : k_6 = 1 : 0{,}52 : 0{,}235 : 0{,}079 : 0{,}12 : 0{,}15$, datorită efectelor de orientare și interacțiilor grupărilor alchil vicinale. Există două tehnologii principale : 1. *Alchilarea în fază lichidă.* Este o reacție Friedel-Crafts care se realizează în prezența clorurii de aluminiu drept catalizator cu clorura de etil sau acid clorhidric ca promotor. Procesul se poate realiza la 80...100°C și presiune atmosferică sau la presiune de 15—20 at. Presiunea favorizează reacția, necesitînd temperaturi mai ridicate, 100...130°C, și micșorînd timpul de contact. Compoziția produsului de reacție depinde de raportul etenă/benzen. În practica industrială se lucrează cu rapoarte cuprinse între 0,55 și 0,6, care corespund unor concentrații de e. la echilibru de 45—47%. Benzenul trebuie să aibă puritatea peste 99 %, iar etena peste 90% și să fie lipsită de acetilene, alte olefine și umiditate. Clorura de aluminiu de puritate peste 97,5% se adaugă solidă în reactor unde prin dizolvare în benzen și alchilbenzeni în prezența clorurii de etil sau a acidului clorhidric formează complexul catalitic care conține 25 % clorură de aluminiu. Diferitele variante ale acestui proces diferă prin condițiile de reacție, tipul reactorului, modul de prelucrare a căldurii, modul de alimentare cu catalizator etc. Procesul se realizează prin barbotarea etenei în suspensia de catalizator (fig. 1). Produsul de reacție se răcește și se separă complexul catalitic care este recirculat la reactor. Alchilatul se spală cu apă pentru a hidroliza catalizatorul dizolvat, apoi cu o soluție de sodă 20 % pentru neutralizare, după care se separă în componente într-o serie de coloane de pistilare. În prima coloană se îndepărtează benzenul, iar în a treia polialchilbenzenii la partea superioară. Aceștia se recirculă la reactorul de alchilare unde se dezalchilează printr-un proces de transalchilare, cu formare de e. Reactorul pentru alchilarea benzenului cu etenă în sistem heterogen, fig. 2, are o înălțime de 16,0 m și un diametru interior de 3,8 m. În interior este protejat anticorosiv, iar în exterior este izolat termic. Reactorul este compartimentat în trei camere : prima este camera de reacție (I), unde se asigură

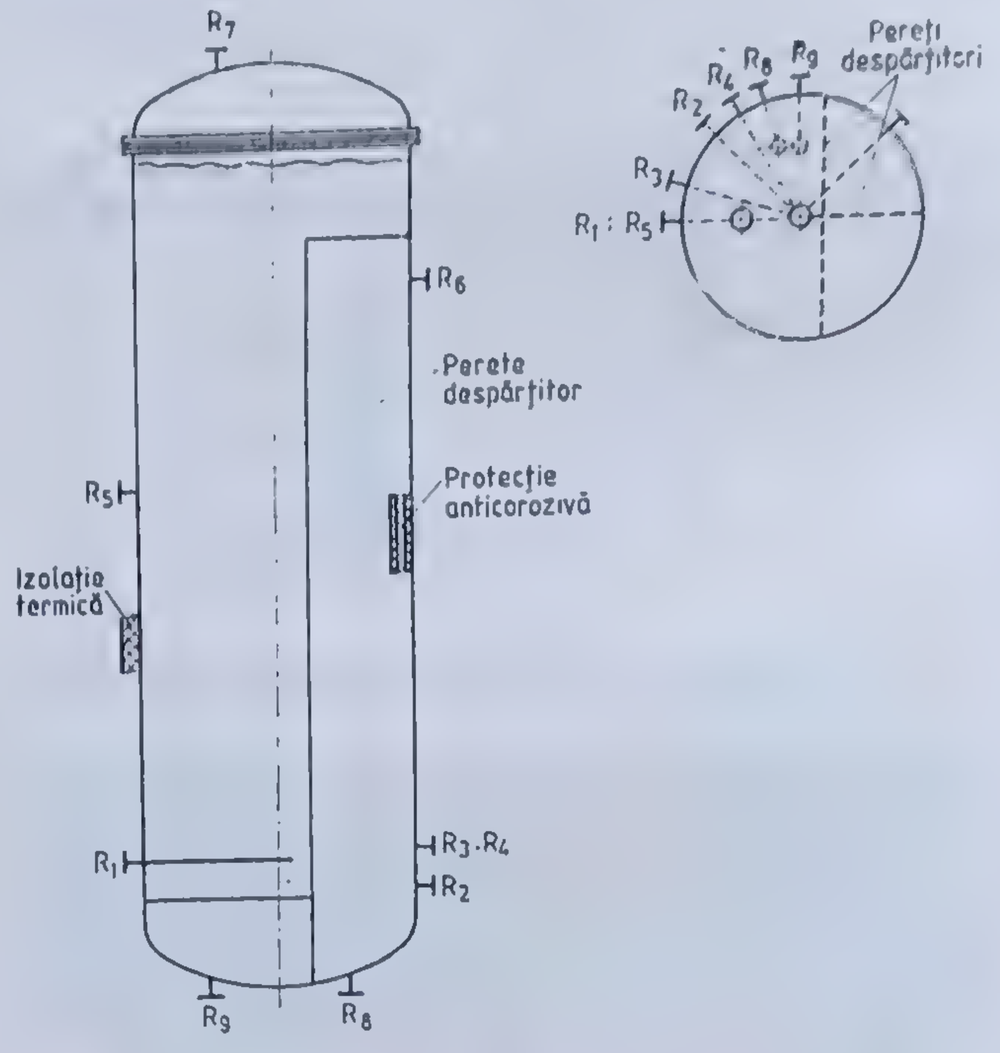


Fig. 2. Coloană de alchilare a benzenului cu etena : R_1 — intrare etenă ; R_2 — intrare benzen ; R_3 — intrare complex reactant ; R_4 — intrare complex recirculat ; R_5 — intrare produs recirculat ; R_6 — ieșire masă reacție : R_7 — intrare clorură de aluminiu ; R_8 — ieșire complex la reactant ; R_9 — ieșire produs recirculat.

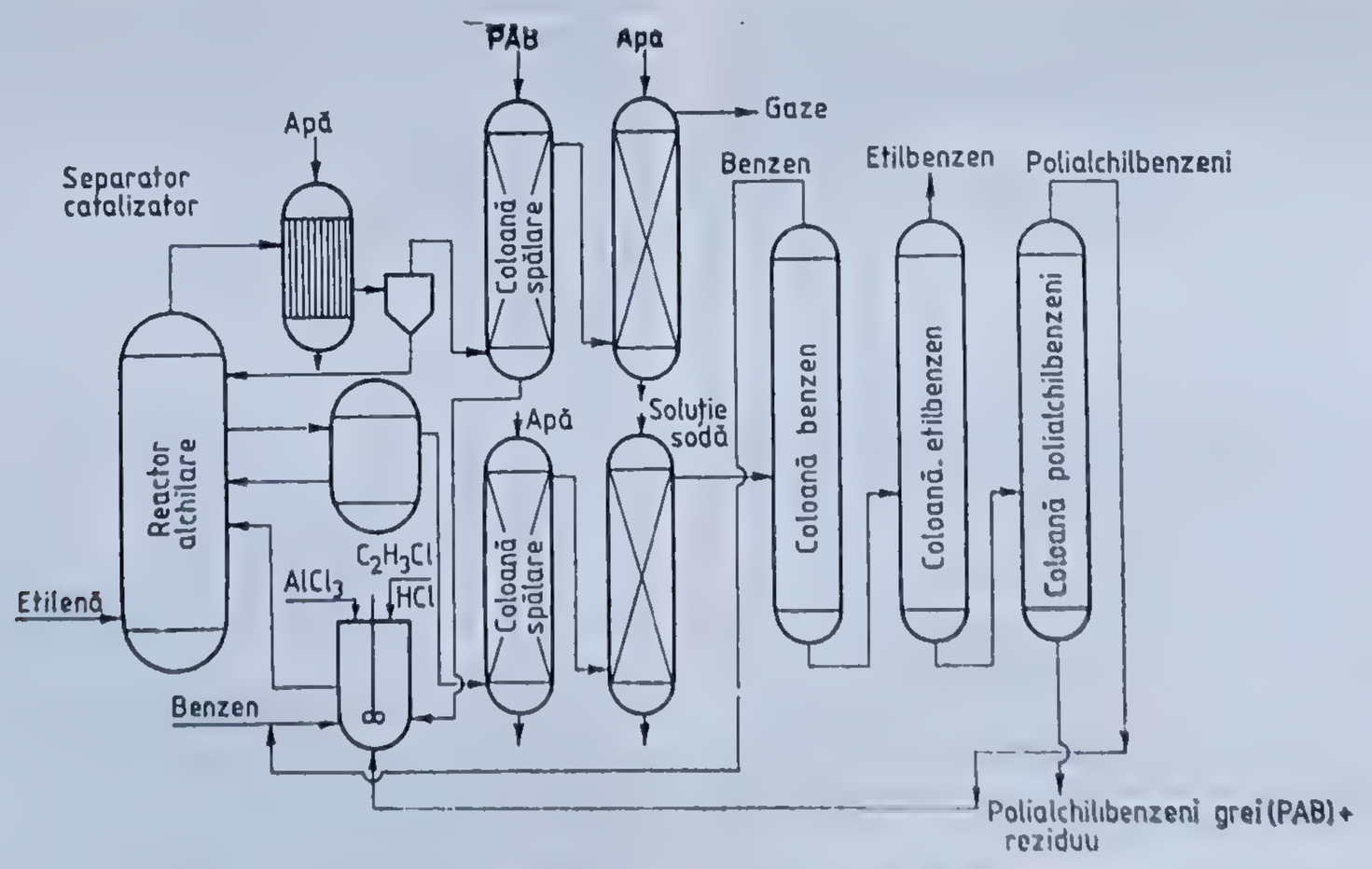


Fig. 1. Schema alchilării benzenului cu etena în sistem heterogen.

punerea în contact a materiilor prime, fluxul de reciclu și complexul catalitic, introduse pe la partea inferioară. Produsul de reacție împreună cu complexul catalitic antrenat

deversează pe sus în camera (II), unde cea mai mare parte din complexul catalitic antrenat se separă, iar alchilatul împreună cu restul de complex intră în cea de a (III)-a cameră, care este o cameră ce asigură o sedimentare suplimentară a complexului catalitic. Din compartimentul (III) complexul sedimentat trece printr-o fantă în compartimentul (II) de unde trece prin altă deschidere la baza camerei (I). Compartimentele (II) și (III) au și rol de reactoare de transalchilare a polialchilbenzenilor formați în compartimentul (I). Mediul de reacție este foarte coroziv, astfel reactorul de alchilare se va proteja anticoroziv în interior cu două straturi de plăci de bazalt topit. Peretele despărțitor al compartimentelor este din gresie ceramică antiacidă. Ca urmare a dizolvării complexului catalitic în benzen, consumul de $AlCl_3$ scade de la cca 10—15 kg/t de e. la 3—5 kg/t, și se reduce coroziunea.

2. *Alchilarea în fază de vapori.* După natura catalizatorului utilizat și condițiile de operare există mai multe procedee. a. Natural Gas folosește catalizator de acid fosforic depus pe kiselgur. Se obțin conversii de 80% la o trecere la 325 °C, 40 at, și raport molar benzen/etenă 3/1 la 5/1. b. Alkar folosește catalizator trifluorură de bor pe Al_2O_3. În condițiile de reacție (120—150°C, presiune 150 at și un raport molar benzen/etenă = 6/1) conversia etenei la e. este peste 90%. Procesul permite utilizarea de etenă diluată 8—10% din gazele de rafinărie și realizează și transalchilarea polietilbenzenilor. O schemă simplificată este redată în fig. 3. Benzenul

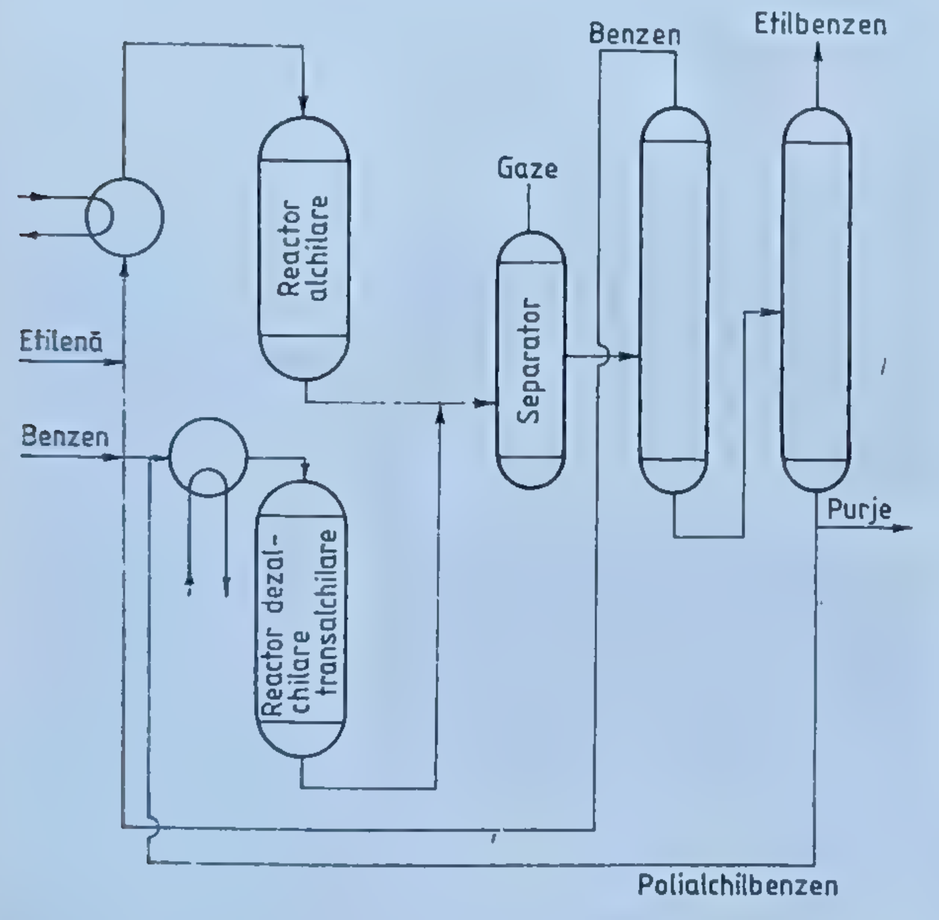


Fig. 3. Schema procedeului Alkar de alchilare în fază de vapori.

proaspăt amestecat cu cel recirculat și cu etena, după încălzire, este introdus în reactorul cu catalizator în strat fix. Efluentul după destindere este separat prin distilare în două coloane. Cea mai mare parte din polialchilbenzeni este recirculată la un reactor separat unde împreună cu cantitatea de benzen necesară să formeze e. prin disproporționare-dezalchilare. Efluentul de la acest reactor de dezalchilare se amestecă cu cel de la reactorul de alchilare. c. Mobil Badgen, cu catalizator silicat de aluminiu, permite obținerea unor randamente de e. până la 98%, la 370°C și 14—24 at, cu raport molar benzen/etenă 5/1 — 20/1. Catalizatorul este periodic regenerat. Etena utilizată poate fi diluată, iar polietilbenzenii formați se recirculă la reactor.

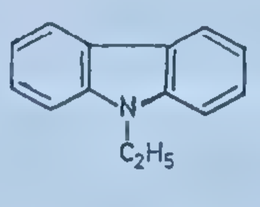
Întrebuințări

În general, întreaga producție de e. se consumă în fabricarea monomerului stiren (v. *Stiren*). Pentru acest scop, e. trebuie să aibă o puritate de 99,5 — 99,9%, iar conținutul în dietilbenzen și izopropilbenzen să fie sub 0,05%, deoarece în condițiile debidrogenării formează divinilbenzen și α-metilstiren care impurifică stirenul.

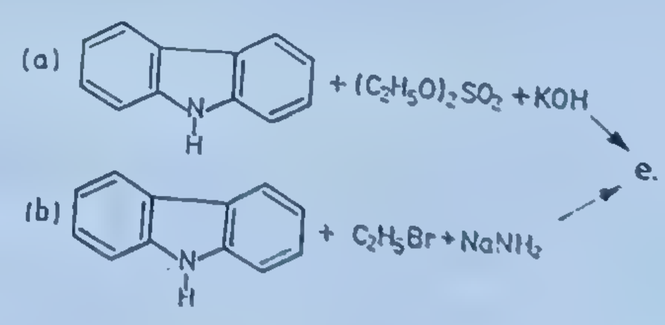
Toxicitate

E. prezintă toxicitate similară benzenului și toluenului. Lichidul are acțiune iritantă asupra pielii și mucoaselor producînd inflamarea acestora. O concentrație de 0,1 % vapori în aer irită ochii producînd lăcrimarea și irită mucoasa nazală (toxicitate 120 cm^3/m^3). Sin. *Feniletan.*

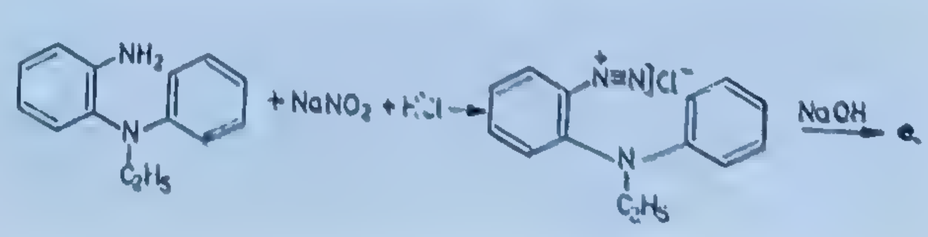
Bibl.: Velea, I., Mihail, R., *Tehnologia sintezei monomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1966; Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, Toronto, vol. 19, 1969, vol. 22, 1970; Lebedev, I. I., *Himia i tehnologhia osnovnovo organiceskovo i neftehimiceskovo sinteza*, Izd. Himia, Moskva, 1971; Pauschin, Ia. M., Adelson, S. V., Vișniakova, T. P., *Tehnologhia neftehimiceskovo sinteza*, Izd. Himia, Moskva, 1973; Suciu, G. C., Tunescu, R. C., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1974; Neniţescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980; Lupușor, Gh., Merica, Ecaterina, Gorea, C., *Ingineria sintezei intermediarilor aromatici. Procese fundamentale*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1981; Măcriș, V., *Ingineria derivaților etilenei și propilenei. Derivații etilenei*, Ed. Tehnică, București, 1984.

9-ETILCARBAZOL,  $C_{14}H_{13}N$, masa mol. 197,27; compus solid, p.t. 69—71°C, p.f. 199—200°C (15 torr), $d_4 = 1{,}0590$, ușor solubil în eter, moderat solubil în etanol și insolubil în apă.

E. se poate obține prin alchilarea carbazolului (v. *Carbazol*). La tratarea carbazolului cu dietilsulfat și hidroxid de potasiu (a) sau cu bromură de etil și amidură de sodiu (b) s-a obținut cu randamente ridicate e.:



O altă cale de sinteză pornește de la *N*-etil-*N*'-fenil-*o*-fenilendiamină care la diazotare urmată de încălzire în mediu bazic se ciclizează intramolecular dînd naștere scheletului de carbazol:



Catalizatorii utilizați sînt pe bază de $ZnO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaO$ sau $Fe_2O_3{\cdot}KOH{\cdot}Cr_2O_3$. Prin oxidare cu aer în fază lichidă în prezență de săruri de cobalt sau mangan rezultă acetofenona:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[115-145^\circ C]{O_2} C_6H_5COCH_3 + H_2O$$

într-o altă tehnică de oxidare, e. formează etilhidroperoxid care prin reacție cu propena produce propenoxid și feniletanol care dă stiren prin deshidratare:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CH(OOH)CH_3$$

$$C_6H_5CH(OOH)CH_3 + CH_2=CH-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH(OH)CH_3 + CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_3$$

E. prin oxidare energică în soluție conduce la acid benzoic:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O$$

În ultimul timp se fac cercetări avansate asupra oxidehidrogenării catalitice a e. la stiren, utilizînd ca acceptori de hidrogen, oxigen sau halogeni, în prezența unor catalizatori de tip fosfați sau oxizi de staniu, procedeu mai avantajos din punct de vedere energetic în comparație cu dehidrogenarea:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[450-600^\circ C]{cat.} C_6H_5CH=CH_2 + H_2O$$

E. dă reacții de disproporționare cu catalizator $HF-BF_3$. Migrarea grupelor etil este mai rapidă ca a celor metil. În prezența unui exces de $HF-BF_3$ are loc disproporționarea aproape totală a e. la 0°C. E. poate da reacții specifice nucleului aromatic ca nitrare, sulfonare, halogenare etc. De asemenea, poate da reacție de hidrogenare la etilciclohexan.

Metode de obținere

Cînd se tratează cu sodiu metalic un amestec de bromobenzen și bromoetan se obține e. (Filtig 1863):

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br \xrightarrow{Na} C_6H_5CH_2CH_3 + 2NaBr$$

S-a dovedit că în această reacție ia naștere întîi compusul organometalic aromatic, fenilul sodat, care reacționează apoi cu derivatul halogenat alifatic (P. P. Șorighin, H. Schulbach);

$$C_6H_5Br + 2Na \rightarrow C_6H_5Na + NaBr$$

$$C_6H_5Na + BrC_2H_5 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + NaBr$$

Clorura de aluminiu catalizează reacția benzenului cu clorura de etil la temperatura camerei cu degajare de acid clorhidric și formare de e. (Friedel și Crafts 1877):

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_6H_5C_2H_5$$

Produsul rezultat poate reacționa mai departe cu derivatul halogenat, formînd dietil-, trietil- pînă la hexaetilbenzen, funcție de proporțiile inițiale ale reactanților. Un exces de benzen favorizează evident formarea produsului monosubstituit. Alchenele se comportă în reacția Friedel Crafts la fel ca derivații halogenați; din etenă și benzen rezultă e.:

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 \quad \Delta H = -114{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Reacția este în aparență o adiție a hidrocarburii aromatice la dubla legătură etilenică; cînd reacția are loc în prezența $AlCl_3$ are loc de fapt întîi o adiție de acid clorhidric (provenit ca urme din hidroliza parțială a clorurii de aluminiu) la dubla legătură cu formarea derivatului halogenat (reacție catalizată și ea de clorura de aluminiu). Urmează apoi o reacție Friedel-Crafts normală. Reacția poate avea loc și în fază gazoasă cu catalizator acid fosforic, sau trifluorură de bor pe alumină sau zeoliți sintetici. Se poate obține e. și din alchilarea cu etanol a benzenului, catalizată de BF_3, la temperaturi și presiuni mai ridicate, dar cu randamente mai mari la derivat monoalchilat (45—48 %):

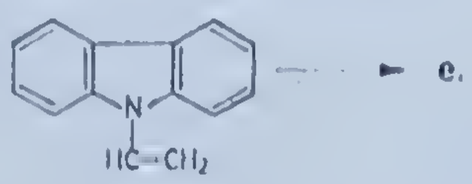
$$C_6H_6 + C_2H_5OH \xrightarrow[115\ atm]{210^\circ C} C_6H_5C_2H_5 + H_2O$$

În locul alcoolului se pot utiliza eteri sau esteri ai etanolului.

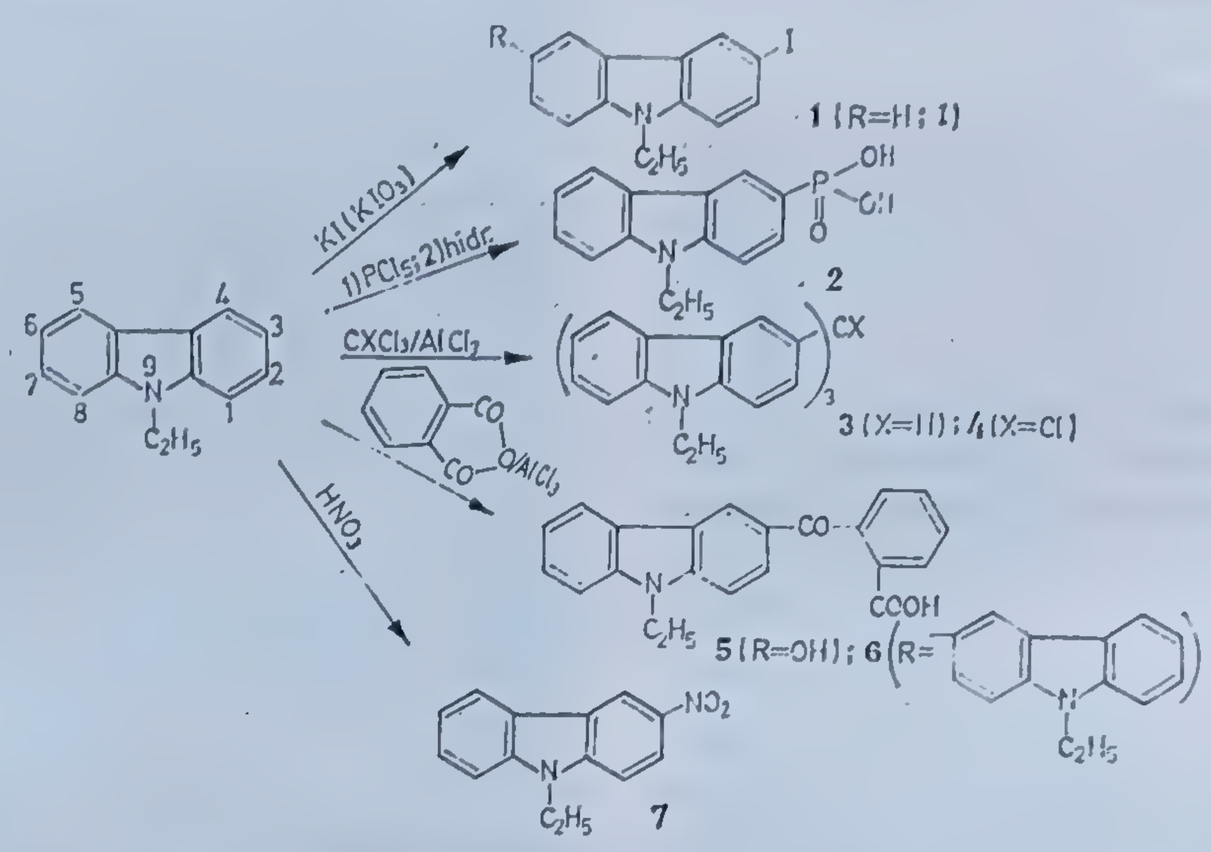
Fabricarea e. În secolul XIX, e. rezulta din fracția C_8 de la distilarea uleiului ușor obținut la gazeificarea cărbunilor, fracție ce conține 7—9 % e. Mai tîrziu s-a separat din fracția C_8 de la reformarea catalitică în care e. se află în proporție de 8—13 %. Obținerea sintetică a e., din alchilarea benzenului cu etena a fost realizată în 1935 în Germania, SUA și alte țări. În prezent mai mult de 90 % din producția mondială de e. provine din alchilare și mai puțin de 10 % din separare din fracții petroliere. E. este fabricat în principal pentru obținerea stirenului. Există două surse de e.: recuperarea din amestecurile cu xileni și sinteza din benzen și etenă. Tehnologia separării e. din fracții xilenice necesită operația de superfracționare deoarece p.f. al e. (136,2°C) este foarte apropiat de cel al xilenilor (138,3°C *o*-xilen, 139,1°C *m*-xilen). Volatilitatea scăzută a amestecului e.-xileni necesită un mare număr de talere și rații mari de reflux. Se utilizează ca materii prime extractele aromatice din benzine de reformare (20—30 % e.), dar se pot utiliza și extracte din petrol lampant, motorină, benzină de piroliză și gudroane de cocserie. Separarea e. din aromate C_8 la o puritate de 99,8 % cu un grad de recuperare de 95 % necesită 330 talere teoretice (390 practice cu o eficacitate a talerului de 0,85) și rații de reflux de 80—90/1. Există mai multe variante ale procesului. Cosden (1957, prima instalație) utilizează 3 coloane de 62 m înălțime și 4,6 m diametru, în serie, la un conținut de e. în fracția xilenică de 28 %. Fluor realizează separarea în 2 coloane de 87 m înălțime cu 340 talere reale. Union Carbid revendică obținerea e. 99,8 % cu un grad de recuperare peste 95 %, cu un număr de 410 talere reale și rații de reflux 55/1, dintr-o fracție xilenică cu 36,4 % e. Se realizează procesul în 2 coloane cu talere perforate (280 mm între talere) de 60 m înălțime și 6,2 m diametru. Se lucrează la 2—4 at, cu o temperatură de circa 163°C la vîrf și 204°C la bază. Există și alte variante propuse pentru separare, ca absorbția pe site moleculare (U.O.P.), care rețin preferențial e. din amestec. Se pot atinge grade de recuperare de 99 % la purități ale e. de 99,7 % (v. xileni separare).

Tehnologia alchilării benzenului cu etena (v. *Alchilare*). Cea mai mare parte din e. provine din acest proces. Alchilarea benzenului cu etena constă dintr-o serie de reacții succesive reversibile care pot avea ca rezultat final alchilarea totală a nucleului aromatic. Formarea polietilbenzenilor decurge cu viteză mai mică, introducerea grupelor etil reducînd

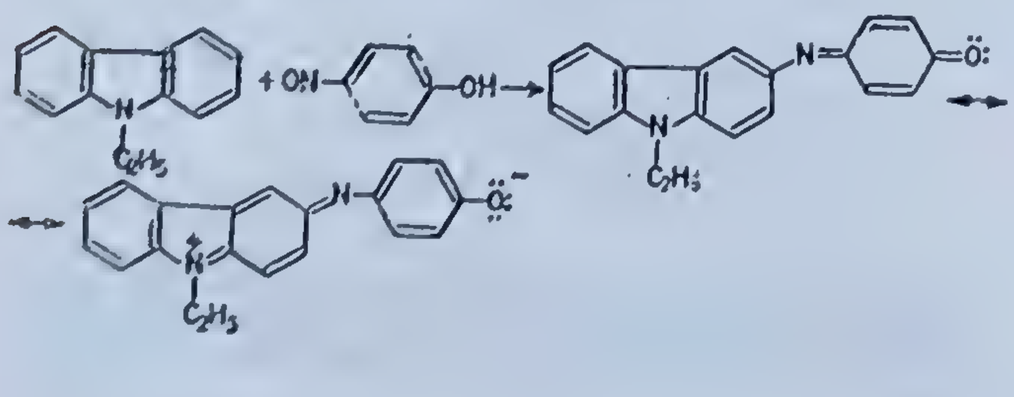
Prin hidrogenare catalitică, la 80°C și 15 atm, a *N*-vinilcarbazolului rezultă de asemenea e.:



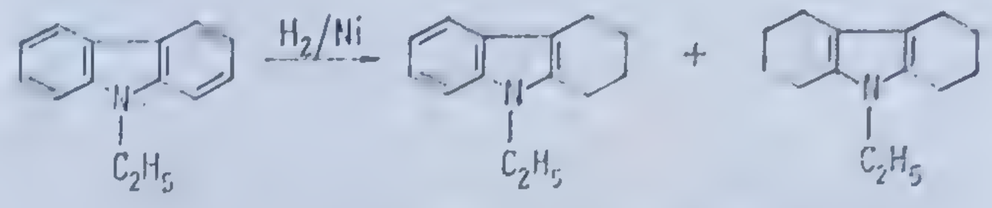
E. dă reacții de substituție electrofilă la nucleele aromatice, pozițiile cele mai reactive fiind pozițiile echivalente 3 și 6, situate în *para* față de azot. Se pot sintetiza astfel o serie de derivați mono- sau disubstituiți:



Astfel, la tratarea cu iodură sau iodat de potasiu se obține compusul **1**; cu pentaclorură de fosfor și hidroliza produsului de substituție rezultat se obține derivatul **2**; printr-o reacție de alchilare de tip Friedel-Crafts se obțin compușii **3** și **4**, ultimul având proprietăți tinctoriale (colorant violet). E. dă și reacții de acilare; cu anhidrida ftalică, funcție de raportul reactanților, se obțin compușii **5** și **6**. La tratare cu acid azotic diluat, la rece, rezultă nitroderivatul **7**. E. poate constitui una din componentele unei reacții de condensare. La tratarea cu *p*-nitrozofenol se obține compusul **8**, stabilizat prin conjugare:



E. poate fi caracterizat prin complecși pe care îi dă cu alți derivați aromatici; cu anhidrida tetracloroftalică dă un compus portocaliu, cu p.t. 118°C ($C_{14}H_{13}N \cdot C_8Cl_4O_3$) iar cu antracen-1,4,9,10-tetrona un compus albastru închis cu p.t. 145—150°C ($C_{14}H_{13}N \cdot C_{14}H_8O_4$). La temperaturi de 200... ...220°C și presiuni de 25 atm în prezența catalizatorilor metalici, e. se hidrogenează cu obținerea unui tetra- sau octahidroderivat:



E. este utilizat ca intermediar în industria coloranților.

ETILCELULOZĂ v. CELULOZĂ

ETILEN, $-CH_2-CH_2-$, rest hidrocarbonat bivalent al etanului, având la fiecare atom de carbon câte o valență liberă. În denumirile compușilor chimici particula este folosită ca prefix sau ca sufix: de exemplu: etilendiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$); etilenclorhidrina ($ClCH_2CH_2OH$); clorura de e. ($ClCH_2CH_2Cl$) Compușii organici care conțin restul e. prezintă în spectrul infraroșu absorții caracteristice la următoarele frecvențe: 2925 și 2850 cm^{-1} (întinderi ale grupelor CH_2); 1430-1470 cm^{-1} (deformații ale grupelor CH_2); 1300, 720 cm^{-1} (alte vibrații ale grupelor CH_2). În spectrul de rezonanță magnetică nucleară protonică (^1H—RMN) compușii etilenici purtînd doi substituenți identici dau naștere unui semnal de tip singlet (corespunzînd celor patru protoni echivalenți); valorile deplasărilor chimice (δ) sînt puternic dependente de natura substituenților, de exemplu în $Cl-CH_2CH_2-Cl$, $\delta=3{,}70$ ppm, în $HOOC-CH_2CH_2-COOH$, $\delta=2{,}6$ ppm, iar în succinimă dă $\delta=2.8$ ppm. Compușii etilenici asimetric substituiți indică în spectrul ^1H-RMN—în lipsa altor cuplaje suplimentare cu protoni din substituenți—două semnale de tip triplet (cu intensități relative ale maximelor 1 :2 :1, și cu constante de cuplaj egale $J_{AB}-J_{BA}$ (fig 1)

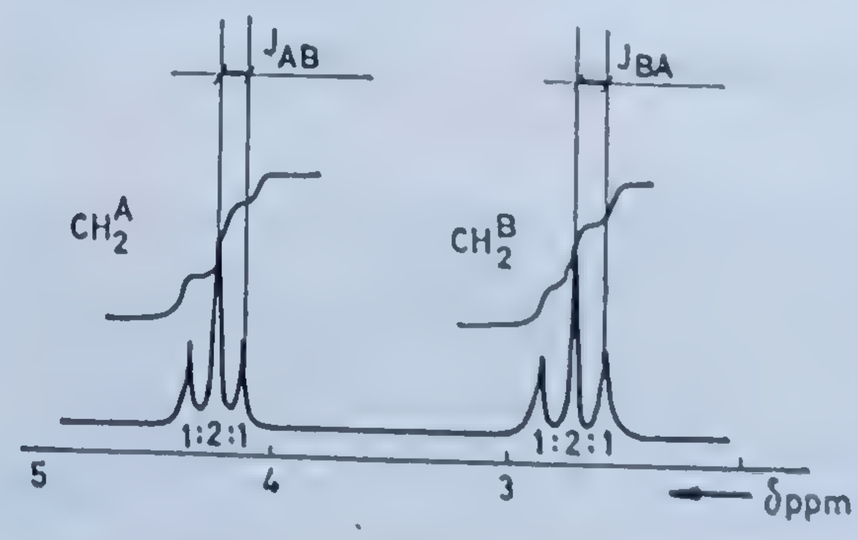


Fig. 1. Spectrul ^1H—RMN al grupei etilen.

Valoarea deplasărilor chimice (δ) ale semnalelor depinde de natura substituenților; de exemplu în $C_6H_5-CH_2^ACH_3^B-OH$, $\delta_H A = 2{,}75$ ppm și $\delta_H B = 3{,}7$ ppm iar în $CH_2^A(O)-CH_2^B(O)CO$, $\delta_H A = 4{,}29$ ppm și $\delta_H B = 3{,}56$ ppm.

ETILENCIANHIDRINĂ, $HO-CH_2-CH_2-C\equiv N$ (β-hidroxipropionitril, hidroacrilonitril sau glicocianhidrină), membru al clasei β-cianhidrinelor. E. a fost utilizată pentru obținerea acrilonitrilului până la apariția procedeului având la bază acetilena. De asemenea, primul procedeu industrial pentru fabricarea acidului acrilic și a acrilaților se baza pe hidroliza în mediu acid a etilencianhidrinei:

$$HO-CH_2-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH-COOH+NH_4HSO_4$$

Proprietăți fizice: masa mol. 71,08; p.t. −46,2°C; p.f. 228°C; densitatea 1,059 g/cm³; n_D^{20}: 1,4256. Este un lichid de culoare galben-pai, miscibil cu apa, acetona, metil-etilcetona și etanolul. Este greu solubilă în benzen, sulfură de carbon sau tetraclorură de carbon. E. este un lichid combustibil și se poate descompune la încălzire. Este toxică la inhalare sau ingestie și moderat toxică la absorbție prin piele.

Metode de obținere: Un prim procedeu pentru obținerea e. folosește ca materii prime etilenoxidul și acidul cianhidric:

$$H_2C(O)CH_2 + HCN \rightarrow HO-CH_2-CH_2-C\equiv N$$

Reacția este catalizată de baze sau de ioni cianură, dar nu este o reacție de echilibru, ca în cazul α-cianhidrinelor și în anumite condiții poate decurge violent. Alt procedeu de obținere a e. pornește de la etilenclorhidrină:

$$HO-CH_2-CH_2-Cl + NaCN \rightarrow HO-CH_2-CH_2-C\equiv N$$

Cianhidrinele se utilizează ca intermediari în sinteze organice și ca solvenți.

ETILENCLORHIDRINĂ (2-cloroetanol), $ClCH_2CH_2OH$, cel mai simplu reprezentant al clasei de combinații denumite clorhidrine. Descoperită în 1859 de Würtz, a avut o mare importanță în producerea oxidului de etenă, până la aplicarea procedeului de adiție directă a oxigenului la etenă, în 1931. În prezent numai puțini producători fabrică și prelucrează e.

Proprietăți fizice

E. are masa mol.: 80,52 (v. și vol. 3 p. 159, pentru proprietăți fizice și chimice); la temperatura ambiantă este un lichid incolor, cu miros eteric, cu p.t.: −62,6°C; p.f.: 128,7°C, la 760 mm Hg. Între 17,5°C și 127,5°C, presiunea de vapori în mm Hg se poate calcula cu ecuația: $\log p = 7{,}83951 - 2727{,}40/T + 1{,}75\log T - 0{,}00678057T$. Densitatea, $d_D^{20} = 1{,}2045$; $n_D^{20} = 1{,}44197$; tensiunea superficială la 20°C = 38,9 dyn/cm; viscozitatea: 3,43 cP la 20°C; căldura specifică la 20°C: 1,965 kJ/kg·K; căldura latentă de vaporizare la temperatura de fierbere, 552 kJ/kg; constanta dielectrică la 25°C: 26; temperatura de inflamabilitate: 55°C; temperatura de autoaprindere: 425°C; limitele de explozie în amestec cu aerul, inferioară și superioară: 5 respectiv 16% vol. E. formează azeotropi cu: apa, concentrația e. = 42,3% gr. și p.f. = 97,8°C; cu izopropilbenzenul, concentrația e. = 70%gr, p.f. = 125,3 și cu toluenul, concentrația e. = 31%gr. și p.f. = 106,05.

Proprietăți chimice

Din cauza celor două grupe reactive ale sale, e. prezintă o diversitate mare de reacții, caracteristice atît alcoolilor cît și alchilclorurilor. Astfel, e. reacționează prin grupa hidroxil cu acizii carboxilici, poate fi deshidratată cu acid sulfuric concentrat, poate fi oxidată cu acid azotic sau poate reacționa cu aminele alifatice, rezultînd următoarele produse:

$$ClCH_2CH_2OH + R-COOH \rightarrow ROOC-CH_2CH_2Cl + H_2O \quad (1)$$

2-cloroetilester

$$2ClCH_2CH_2OH \xrightarrow[90-100°C]{H_2SO_4} (CH_2CH_2Cl)_2O + H_2O \quad (2)$$

2,2-diclorodietileter

$$ClCH_2CH_2OH + N(CH_3)_3 \rightarrow HOCH_2CH_2-N(CH_3)_3Cl \quad (3)$$

trimetilamină clorură de colină

Clorul din molecula de e. poate reacționa cu bicarbonatul de sodiu, la 105°C, cu formare de glicol sau pot reacționa ambele grupe active, hidroxil și clor, cu baze tari, cu formare de etilenoxid:

$$ClCH_2CH_2OH \rightarrow CH_2(O)CH_2 + NaCl + H_2O \quad (4)$$

Această reacție a fost larg aplicată industrial, dar în prezent este complet abandonată, folosindu-se calea inversă (de fabricare a e. din etilenoxid).

Procedee de fabricație

Sinteza e. la scară mare, industrială, pornește de la etenă, clor și apă, la temperaturi de 40...60°C. Reacția are loc într-un reactor tip coloană, în care barbotează etena și clorul în apă, după reacția:

$$Cl_2 + C_2H_4 + H_2O = ClCH_2CH_2OH + HCl \quad (5)$$

Etena, apa și clorul se introduc în partea inferioară a reactorului cu barbotare, cauciucat și căptușit antiacid. Raportul înălțime: diametru este 10. Cei trei reactanți, dozați, se introduc în reactor, sub talere distribuitoare, de jos în sus, în următoarea ordine: apă, clor, etenă și din nou clor (fig. 1). Ca subprodus se formează dicloroetan. Acidul clorhidric ar trebui să se formeze în raport echimolecular cu e., însă din cauza unor reacții secundare se formează mai mult. Din reactor iese lateral, pe la partea superioară, o soluție de 4,5—5% e., temperatura, fără răcire ajungînd la 50—60°C. Etena se ia într-un mic exces, gazele care ies din coloana 2 sînt spălate cu apă în scruberul 3 și se neutralizează cu leșie de sodă caustică în coloana 4; clorul și acidul sînt spălați, etena se recirculă în aspirația suflantei (poziția 1). Pentru evitarea acumulării inertelor, o parte din gazele reziduale se evacuează în atmosferă, prin închizătorul hidraulic 5. Conversia referitoare la etenă este: e. 85%, dicloroetan 10%, β,β'-diclorodietileter 1%. Un alt procedeu pornește de la etilenoxid și acid clorhidric, conform reacției:

$$CH_2(O)CH_2 + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2OH \quad \Delta H = -41 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Reacția este aproape spontană, și are loc fără catalizator. Acest procedeu este preferat pentru obținerea unor cantități mici de e., mai ales pentru laboratoare, piloți etc. Pentru a împiedica hidroliza etilenoxidului se folosește acid clorhidric anhidru sau se lucrează în prezența clorurii ferice sau a fosfatului monosodic. Din cauză că grupa hidroxil poate

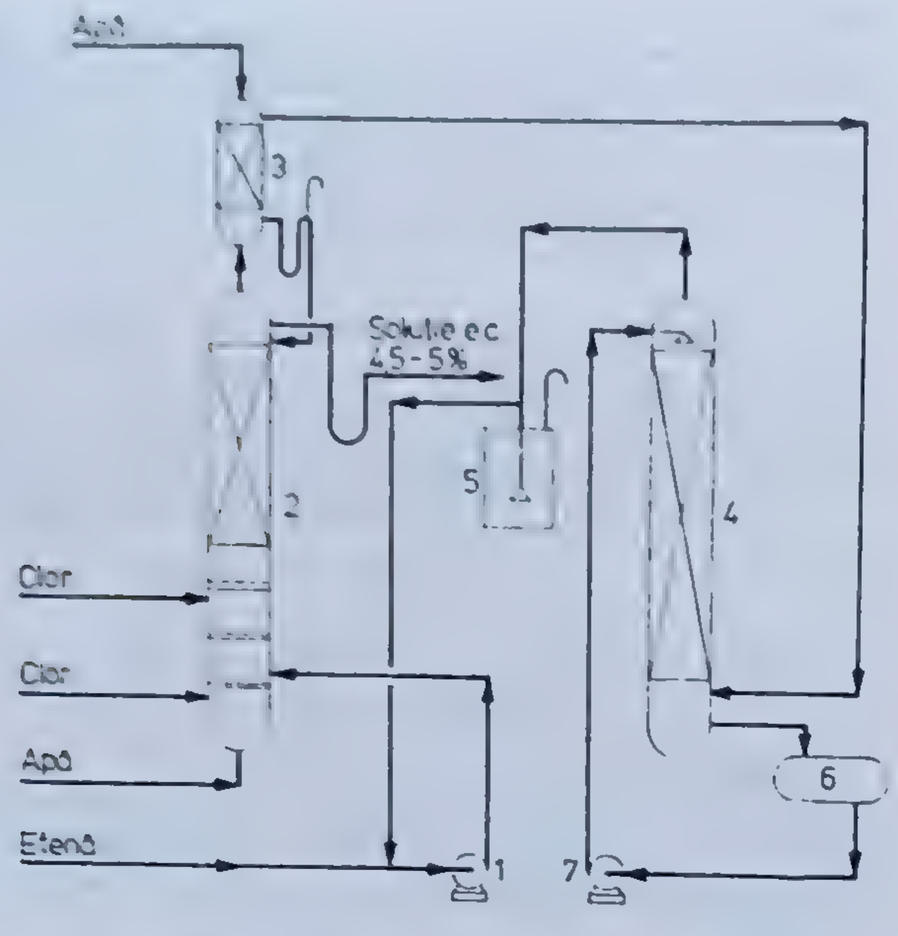


Fig. 1. Schema tehnologică pentru fabricarea etilenclorhidrinei din etenă, clor și apă:

1 — Suflantă pentru etena proaspătă și recirculată; 2 — reactor tip coloană cu barbotare; 3 — scruber pentru spălare gaze; 4 — coloană de neutralizare cu NaOH; 5 — închizător hidraulic; 6 — rezervor pentru soluție de NaOH; 7 — pompă de recirculație.

reacționa în continuare cu etilenoxidul, se pot forma și 5—15% produse secundare. Menținerea unui procent scăzut de produse secundare se face prin asigurarea unui exces de acid clorhidric și temperatură scăzută. Menținerea temperaturii scăzute se realizează cu ajutorul unor fascicule tubulare emailate la exterior și imersate în reactor, prin care circulă apa de răcire. Pornirea reactorului se face prin introducerea la început a unei cantități de e. în care acidul clorhidric și oxidul de etilenă se dizolvă și reacționează. Produsele secundare se elimină prin distilare.

Se obține e. de 98—99%, cu interval de distilare de 127—132°C; 0,1% apă; aciditate maximă: 0,2; d_4^{20}: 1,2015 — 1,2025 și n_D^{20}: 1,4418 — 1,4422.

Depozitare și transport

E. se depozitează în vase rezistente la acid clorhidric (deoarece la un timp mai îndelungat de depozitare e. eliberează mici cantități de acid clorhidric) și se transportă în cisterne cu aceiași protecție. Se pot folosi și protecții ale rezervoarelor de depozitare cu polietilenă și conducte din polietilenă. Transportul pe calea ferată nu este limitat ca volum, dar cu autocamioane se limitează încărcătura la 1000 kg.

Toxicitate

E. este o substanță periculoasă, inhalarea sau contactul cu pielea trebuiesc evitate cu grije. Aspirația de aer cu concentrație ridicată de e. produce vătămări ale organelor interne și ale sistemului nervos iar uneori moartea. Între concentrația nepericuloasă, dar toxică, și cea care provoacă moartea sînt diferențe mici. Concentrațiile ridicate produc dureri de cap, sete puternică, diureză, delir, scăderea tensiunii arteriale pînă la colaps, respectiv șoc. Concentrația maximă admisă, CMA, este de 10 mg/m³ cea medie și 15 mg/m³ cea maximă, respectiv 3 ppm vol. și 5 ppm vol. cea maximă. DL_{50} oral la șobolani este de 71 mg/kg, iar concentrația minimă care provoacă moartea unui singur animal din lot, CL_0 este 32 ppm/4 h. Mănușile de cauciuc asigură o slabă protecție la acțiunea e. Din această cauză trebuie evitat contactul cu produsul, hainele umede cu e. trebuiesc imediat îndepărtate și pielea care a venit în contact cu e. trebuie spălată timp îndelungat cu apă din abundență și cu săpun. Gazele reziduale cu e. trebuiesc arse pentru ca e. să se transforme în CO_2, apă și acid clorhidric iar apele reziduale care nu pot fi incinerate se distrug prin tratare cu alcalii, cînd e. trece în glicol.

Întrebuințări

Producția de e. pentru fabricarea etilenoxidului a încetat practic de 50 ani. O serie de instalații au fost însă transformate pentru a produce propenclorhidrina și apoi transformarea acesteia în propenoxid. Dar și această cale a fost în mare parte abandonată, chiar dacă propenoxidul nu se poate produce prin oxidare directă, dar din cauză că acesta se poate produce prin epoxidarea propenei cu hidroperoxizi (de exemplu cu hidroperoxidul de etilbenzen). E. a fost produsă industrial mai întîi pentru fabricarea indigoului. Tiodietilenglicolul fabricat din e. se folosește în imprimerie, în industria textilă, ca solvent și ca agent higroscopic. Cu toată toxicitatea sa ridicată, e. se folosește ca solvent, excelent pentru acetilceluloză, ca și pentru coloranții acizi și bazici. Diclorodietileterul produs din e. este folosit la fabricarea morfolinei și ca solvent de extracție pentru uleiurile lubrefiante. De asemenea se folosește la fabricarea clorurii de colină (reacția 3) și la unele insecticide, ierbicide, anestezice, modificatori de creștere în agricultură etc.

Bibl.: Groggins, H. P., *Unit Process in Organic Syntheses*, Mc Graw Hill Book, New York, 1952; *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Ed. 3, Vol. 3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergster; Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. 2, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1964; Hommel, G., *Handbuch der Gefährlicher Güter*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.

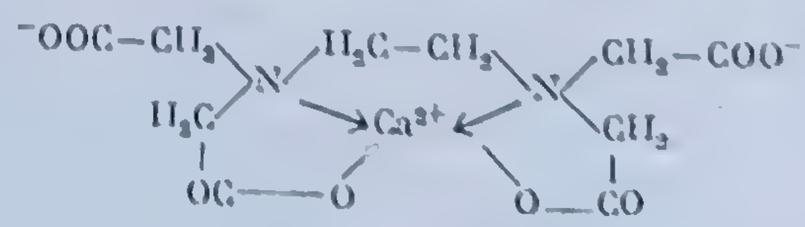
ETILENDIAMINĂ (1,2-diaminoetan), $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, compus organic provenind, formal, prin înlocuirea (simetrică) a doi atomi de hidrogen din etan cu grupe amino.

Proprietăți fizice

E. este un lichid incolor, cu miros slab amoniacal, având p.t. 10,9°C; p.f. 117°C; viscozitatea (20°C) 1,35 m Pas; (100°C) 0,4 m Pas; densitatea (20°C) 0,8966 g/cm³; n_D^{20} 1,4571; căldura specifică (100°C) 3,41 J/g °C; căldura de vaporizare (1 at) 636,4 J/g; punctul de inflamabilitate 39,4°C și limitele de explozie: 2,7% vol. — 16,6 % vol. (în aer). Presiunea de vapori a e. variază între 12,1 mbar (la 20°C); 66,8 mbar (la 50°C); 559,9 mbar (la 100°C) și 1013 mbar (la punctul de fierbere). E. este un lichid total miscibil cu apa, metanolul, eterul etilic, benzenul și acetona.

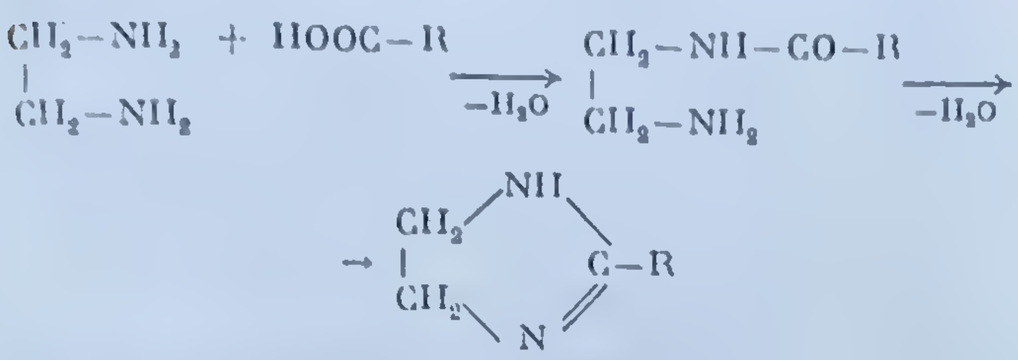
Proprietăți chimice

Din punct de vedere chimic, e. este un compus aminic reactiv. Ea poate da săruri cu acizii organici (succinic, fumaric) sau anorganici (clorhidric, bromhidric, azotic, ș.a.) la una sau la ambele grupe aminice, de exemplu: $H_2N-CH_2CH_2-\overset{+}{N}H_3A^-$ sau $A^- \; H_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H_3 \; A^-$. Prin reacție cu acidul monocloroacetic se obține acidul etilendiaminotetraacetic: $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$. Sarea de sodiu a acestui acid (numită EDTA) dă cu ușurință complecși metalici cu Ca^{2+}, Mg^{2+} ș.a. Acești complecși, de forma:

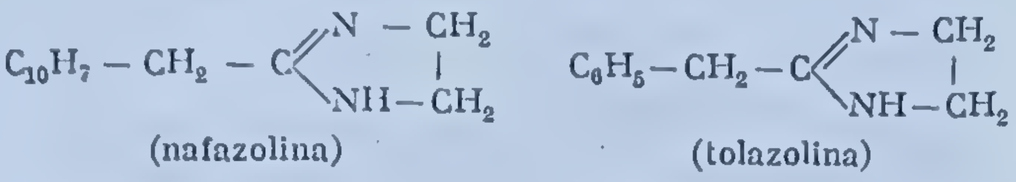


se utilizează pentru dozări în chimia analitică, precum și în industria textilă. Reacția e. la cald cu acizii saturați conduce

la amide care se ciclizează ușor formînd imidazoline, după schema :

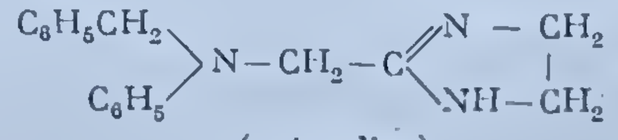


Imidazolinele obținute prin această metodă, sau prin variante ale ei, utilizînd în locul acizilor derivați funcționali ai acestora (esteri, amide, nitrili), au acțiuni fiziologice importante, întrebuințîndu-se ca medicamente. Astfel, nafazolina (privina) este un vasoconstrictor, tolazolina (priscolul) crește fluxul sanguin în tulburările vasculare periferice, antazolina este un antihistaminic ș.a.



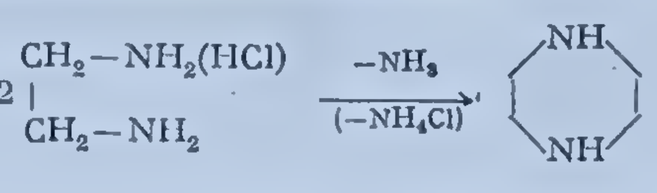
(nafazolina)

(tolazolina)

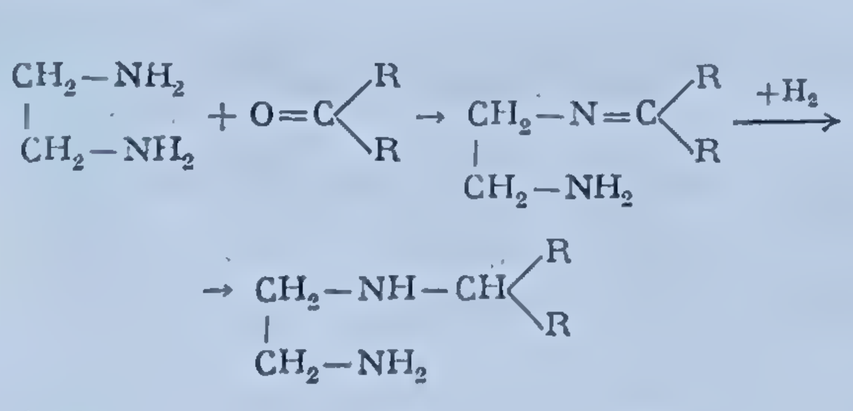


(antazolina)

Multe alte importante medicamente din clasa antihistaminicelor (anterganul, piribenzamina) conțin restul **e.** dar prepararea lor nu include etilendiamina, ci derivați ai acesteia (de exemplu : 1-*N*,*N*-dimetil-amino-2-cloroetanul ș.a.). Prin încălzirea **e.** la presiune (eventual în prezența unor catalizatori) sau prin distilarea uscată a clorhidratului se formează piperazină, cu eliminare de amoniac, respectiv clorură de amoniu :



Reacția **e.** cu aldehide sau cetone conduce la azometine (baze Schiff) a căror hidrogenare duce la amine secundare :

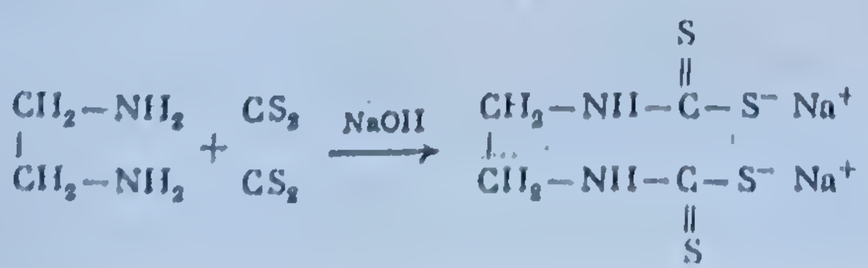


Prin dublă condensare cu aldehide se obțin bis-azometine după schema :

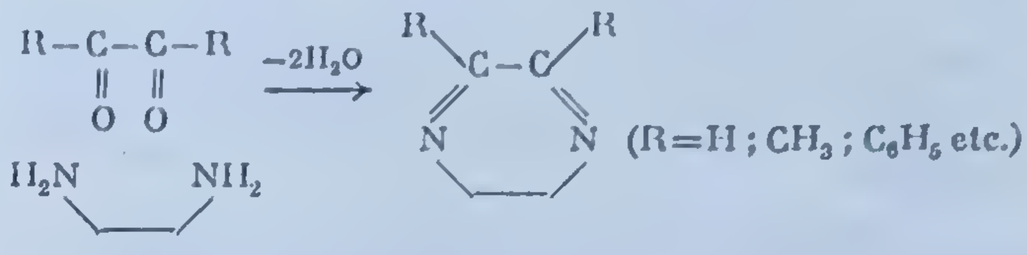
$$2\ RCH{=}O + H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH{=}N{-}CH_2CH_2{-}N{=}CH{-}R$$

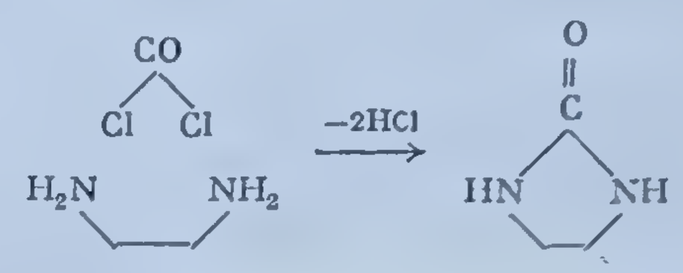
Din reacția cu sulfura de carbon rezultă (în mediu bazic) sărurile acidului etilenbis-ditiocarbamic :



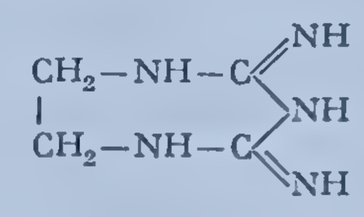
Sărurile acidului etilenbis-ditiocarbamic cu sodiul (nabam), zincul (zineb), manganul (maneb) sînt compuși fungicizi foliari cu bune calități. Din reacția **e.** cu acrilonitril se obține ușor un produs de dublă cianoetilare : $(NC{-}CH_2CH_2{-}NH{-}{-}CH_2)_2$. Prin condensare cu compuși α-dicarbonilici (gliexal, diacetil, benzil) se obțin derivați ai dihidropirazinei :



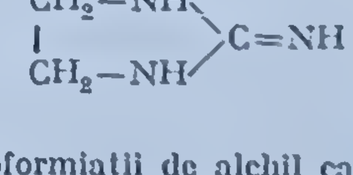
Reacția cu carbonatul de etil sau cu fosgen conduce la etilenuree (imidazolinonă) :



Alte reacții ale **e.** sînt : — clorurarea la azot cu formare de *N*,*N*,*N*′, *N*′-tetracloroetilendiamină ; — metilarea la azot, conducînd la *N*,*N*′-dimetil- și *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetrametiletilendiamină ; p.f. 119°C, respectiv $p.f._{745} = 120{-}2°C$; — etilarea la azot ($C_2H_5NH{-}CH_2CH_2{-}NHC_2H_5$), p.f. 150°C ; — acetilarea la grupele aminice (cu ajutorul anhidridei acetice) conducînd la *N*,*N*′-diacetilderivat (p.t. 172°C) ; — condensarea cu diciandiamidă dînd naștere etilenbiguanidului :



— reacția cu cianat de potasiu în mediu acid conducînd la β(aminoetil)uree ; — reacția cu etilenoxid care conduce, în funcție de condiții, la compuși ce conțin de la o singură grupare hidroxietil ($H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH{-}CH_2CH_2OH$) pînă la patru grupări hidroxietil $(HOCH_2CH_2)_2N{-}CH_2CH_2{-}{-}N(CH_2CH_2OH)_2$ (reacții de acest tip se întîlnesc în cursul întăririi rășinilor epoxidice cu amine)—reacția cu bromocian sau iodocian care dă naștere etilenguanidinei :



— reacția cu cloroformiații de alchil care dă compuși esterici de tipul $ROOC{-}NH{-}CH_2CH_2{-}NH{-}COOR$; — reacția cu iodura de metilmagneziu care conduce la eliberarea de metan gazos. **E.** formează un număr impresionant de complecși cu săruri metalice, în special de crom, cobalt, nichel, cupru, mangan, fier, ruteniu, paladiu, platină ș.a. Unii dintre aceștia se utilizează pentru dozarea unor metale (cupru, cadmiu ș.a.).

Obținerea industrială a etilendiaminei se realizează prin mai multe metode :

Obținere

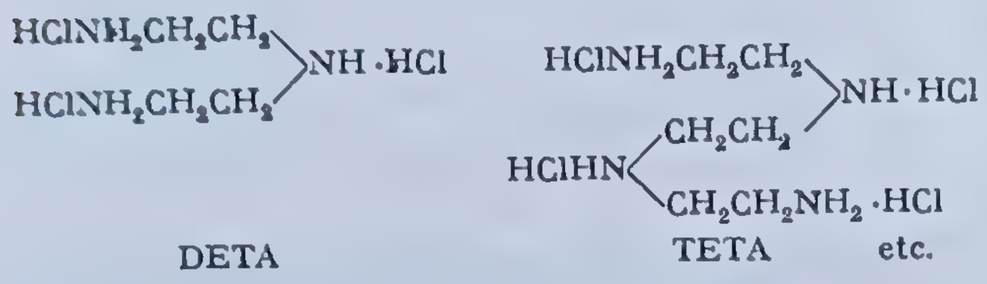
E. se obține industrial prin :

a) reacția dicloroetanului (clorurii de etenă) cu amoniac
b) reacția catalitică a etanolaminei cu amoniac
c) reacția catalitică a etilenoxidului (sau etilenglicolului) cu amoniac

d) reacţia catalitică a formaldehidei cu acid cianhidric, amoniac şi hidrogen
e) alte metode de importanţă redusă, preparativă sau de laborator.
a) reacţia dicloroetanului cu amoniac în soluţie apoasă se conduce sub presiune pînă la 100 bari şi la temperaturi de 110°...130°C. Din reacţie rezultă prin reacţii succesive alături de e. şi poliamine liniare (dietilentriamina DETA, trietilentetramina TETA, tetraetilenpentamina TEPA etc.), precum şi cantităţi mici de piperazină—produse a căror importanţă industrială a crescut în ultimul timp. Reacţiei principale:

$$ClCH_2CH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow HClNH_2CH_2CH_2NH_2HCl$$

îi urmează reacţiile de formare a aminelor superioare sub formă de clorhidraţi:



DETA TETA etc.

Raportul NH_3/dicloroetan, timpul de reacţie şi temperatura determină compoziţia în produsul de reacţie. La 100°C, 48,7 bari şi NH_3/dicloroetan 15:1 o distribuţie tipică a produselor de reacţie este: EDA 52%, DETA 19%, TETA 12%, TEPA şi superioare 11%, reziduu 6%. La un raport NH_3/dicloroetan 30:1 cantitatea de e. creşte la 87%. Din produsul de reacţie excesul de amoniac se recuperează prin stripare şi se recirculă la reacţie. Din clorhidraţii respectivi aminele se pun în libertate prin tratare cu hidroxid de sodiu şi după concentrarea şi separarea clorurii de sodiu produşii individuali şi fracţiunile de poliamine se obţin prin rectificare la presiune normală şi în vid. Modificarea raportului de producţie între amine se poate face prin recircularea produselor mai puţin solicitate. O schemă tehnologică a procesului este dată în fig. 1. În ultimii ani procedeului i s-au adus numeroase modificări prin utilizarea extracţiei e. combinată cu reacţie chimică, alcalinizarea suplimentară a mediului de reacţie, recircularea e. la un anumit nivel în reactor crescînd cantitatea de poliamine.
b) reacţia catalitică a etanolaminei cu amoniacul în prezenţa hidrogenului s-a dezvoltat în ultimii ani, procesul fiind mai selectiv la e. Procesul se realizează la presiuni de 100...300 bari, temperatura peste 200°C, utilizînd amoniac în exces şi catalizatori de Ni-Raney sau diferite combinaţii de Ni cu Mg, Co, Cu, Cr, alte metale tranziţionale;
c) reacţia etilenoxidului sau a etilenglicolului cu amoniac pentru producerea e. a fost folosită într-un proces industrial, detaliile procesului nu au fost publicate, fiind însă asociată cu producţia unei cantităţi importante de piperazină:
d) prin reacţia formaldehidei cu acid cianhidric, amoniac şi e. hidrogen pe catalizatori de Co sau Ni la 110...120°C se produce e. cu randamente bune;
e) alte metode de obţinere a e. folosesc reacţiile de hidrogenare a aminoacetonitrilului, reducerea dicianului sau a dinitroetanului, electroliza sărurilor acidului aminoacetic.

Întrebuinţări

Principalele utilizări practice ale e. sînt: (a) sinteze de răşini; (b) agent de întărire a răşinilor; (c) sinteza medicamentelor de tip imidazolinic; (d) sinteza fungicidelor ditiocarbamice; (e) obţinerea acidului etilendiaminotetraacetic, respectiv a sărurilor sale (EDTA, complexoni); (f) stabilizarea uleiurilor, latexurilor etc. prin adaos de e. Cristalele de tartrat de e. au proprietăţi piezoelectrice şi se utilizează în dozele de pic-up în locul sării Seignette. Principala acţiune fiziologică a e. este scăderea tensiunii arteriale. La expunere prelungită se pot constata dureri de cap, dificultăţi respiratorii şi dermatite.

ETILENGLICOL, $HOH_2C—CH_2OH$, cel mai simplu reprezentant al clasei de glicoli (dialcooli), este un lichid viscos, fără miros şi cu un gust slab dulceag, relativ volatil şi miscibil în orice proporţie cu apa. Presiunea de vapori a soluţiilor de e. în apă, în funcţie de temperatură, este dată în fig. 1. Viscozitatea soluţiilor apoase de e. la 25°C este dată mai jos:

Concentraţia, %gr.e.:	20	40	60	80	100
Viscozitatea, cP:	1,4	2,3	4,2	8,0	14,2

Căldura specifică a soluţiilor de e. la 25°C este:

Concentraţia, %gr.e.:	20	40	60	80	100
Căldura specifică, kcal/kg·K:	0,942	0,863	0,768	0,671	0,574

Densitatea soluţiilor apoase de e. la 25°C este:

Concentraţia, %gr.e.:	20	40	60	80	100
Densitatea, g/ml:	1,023	1,048	1,073	1,095	1,110

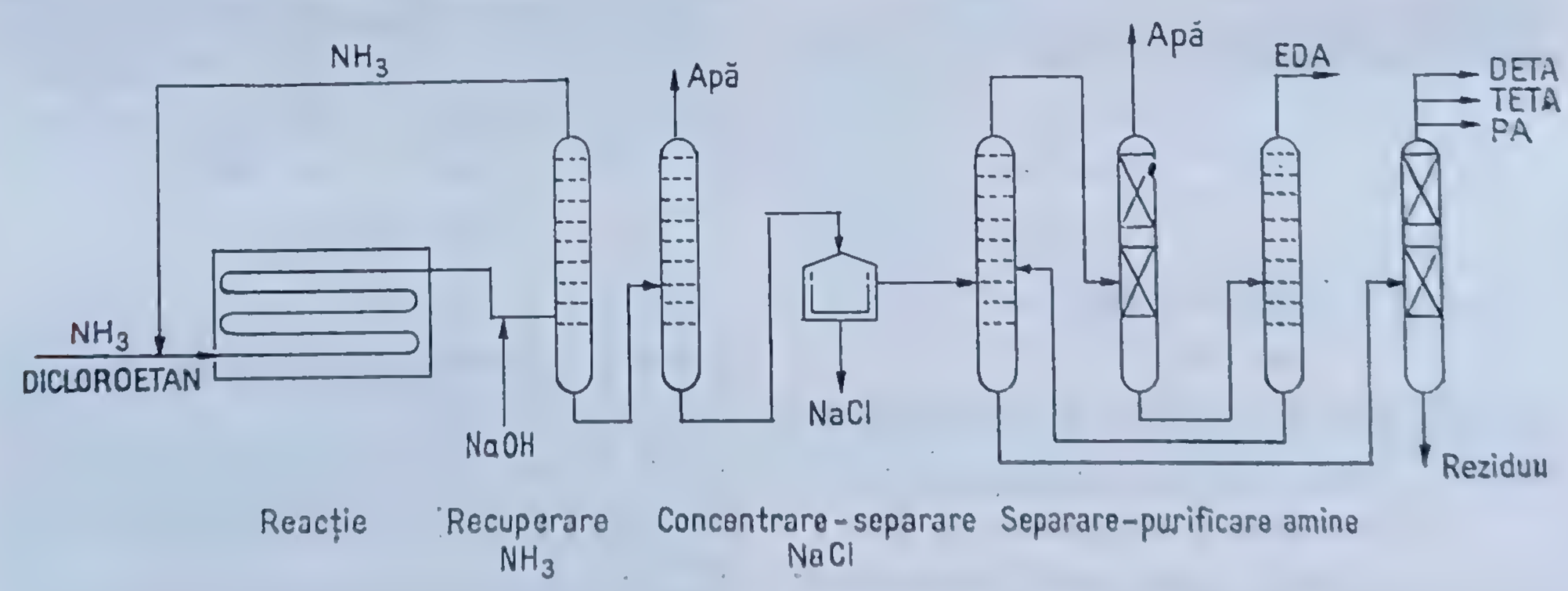


Fig. 1.

Tensiunea superficială a e.: la 25°C, 61 dyne/cm; la 50°C, 55 dyne/cm. Căldura de formare la 20°C, — 108,1 kcal/mol; entropia 39,9 kcal/mol.grad.
Entalpia liberă de formare —80,2 kcal/mol; căldura de combustie —283,3 kcal/mol; căldura de vaporizare la 760 mmHg 191 kcal/kg.

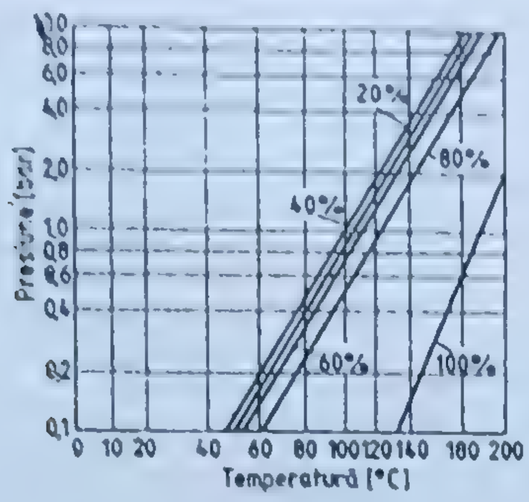


Fig. 1. Presiunea de vapori a soluțiilor de etilenglicol în apă.

Obținere

În laborator, e. se obține prin reacția dintre etilenclorhidrină și bicarbonat de sodiu conform reacției :

$$HOH_2C-CH_2Cl + NaHCO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow HOH_2C-CH_2OH + NaCl + CO_2 \quad (1)$$

sau prin hidroliza dibromoetenei cu apă la 140...150°C, sau cu soluții apoase de carbonat de potasiu. Industrial, e. se poate produce direct din etenă, din etilenoxid sau din gaz de sinteză. Procedeele direct din etenă sînt : acetoxilarea etenei în 2 etape. În prima etapă are loc oxidarea catalitică în fază lichidă a etenei cu acid acetic obținîndu-se mono- și diacetat de etilenglicol conform reacțiilor :

$$CH_2 = CH_2 + CH_3-COOH + {}^1/_2O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_2OH; \quad (2)$$

$$CH_3COOH + CH_3COOCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_2-OCOCH_3 + H_2O$$

În etapa următoare acetații hidrolizează, formîndu-se e. și regenerîndu-se acid acetic, care este refolosit în reacțiile (2) :

$$CH_3-COOCH_2-CH_2OH + CH_3COOCH_2-CH_2-OCOCH_3 +$$

$$+ 3\,H_2O \rightarrow 2\,HO\,H_2C-CH_2OH + 3\,CH_3-COOH \quad (3)$$

Prima reacție are loc la temperaturi de 160°C și presiuni de 28 bari cu TeO_2 (promotat cu compuși cu Br) sau acetat de mangan cu iodură de potasiu drept catalizator. Se obțin conversii de 60 % și selectivități de 97 %. Hidroliza acetaților se face la temperaturi de 110...130°C și 2 bari. Selectivitatea reacției este de 95 %, iar randamentul molar de 94 %, mult mai ridicat decît cel obținut prin hidratarea etilenoxidului. Procedeul este cunoscut sub numele de Oxirane. Oxiclorinarea catalitică a etenei este o versiune modernă a procedeului de obținere a e. via etilenclorhidrină. În locul clorului se utilizează HCl concentrat, iar drept catalizator servește clorura de taliu ($TlCl_3$). Etilenclorhidrina este hidrolizată *in situ* :

$$CH_2=CH_2 + TlCl_3 + H_2O \rightarrow ClCH_2-CH_2OH + TlCl + HCl \quad (4)$$

Catalizatorul este regenerat cu aer sau oxigen și clorură de cupru (II) care dă clorură de taliu (III) :

$$TlCl + 2\,CuCl_2 \rightarrow TlCl_3 + Cu_2Cl_2 \quad (5)$$

$$2\,Cu_2Cl_2 + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 4\,CuCl_2 + 2\,H_2O \quad (6)$$

Reacția globală este :

$$2\,CH_2 = CH_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,HOH_2C-CH_2OH \quad (7)$$

Se lucrează la 60...250°C și presiunea de 20 bari. Se obțin următoarele randamente : 89 % e., 6 % acetaldehidă și 5 % alte produse (dioxan și dietilenglicol). Procedeul este cunoscut sub numele de Teijin. Hidratarea etilenoxidului este procedeul cel mai utilizat în prezent. Aproape întreaga cantitate de e. se fabrică pe această cale. El s-a impus datorită simplității și economicității lui. Apariția procedeelor folosind ca sursă primară gazul de sinteză a deschis un orizont larg fabricației de e. Se obține în acest fel o independență față de piața petrolului. Reacția directă a gazului de sinteză are loc conform ecuației :

$$3\,CO + 5\,H_2 \rightarrow HOH_2C-CH_2OH + CH_3OH \quad (8)$$

Se lucrează la temperaturi de 200°C și 550 bari în prezență de complex de rhodiu sau cesiu drept catalizator / $Rh(CO)_2$ + $+CsO(CO)H$/. Acest procedeu elaborat de firma Union Carbide este un procedeu de viitor. Se speră că el va oferi avantaje economice substanțiale față de procedeul pornind de la etenă. Carbonilarea formaldehidei în prezența apei decurge la 200°C și 700 bari. Se obține un acid glicolic al cărui ester este supus apoi hidrolizei în fază de vapori la 200°C și 30 bari folosind un catalizator de crom. Hidrogenarea hidroesterului se poate face și în fază lichidă, dar la presiuni de 400 bar și în prezență de catalizator de oxid de cupru și magneziu. Randamentul în acid glicolic este de 90—95 %, iar randamentul total este de circa 75 %. Chimismul reacțiilor este următorul :

— carbonilare : $CH_2O + CO + H_2O \rightarrow HOCH_2-COOH$ (9)

— esterificare : $HOCH_2-COOH + CH_3OH \rightarrow$

$$\rightarrow HOCH_2-COOCH_3 + H_2O \quad (10)$$

— reducere : $HOCH_2-COOCH_3 + 2\,H_2 \rightarrow$

$$\rightarrow HOCH_2-CH_2OH + CH_3OH \quad (11)$$

Procedeul a fost aplicat de firma Du Pont de Nemour pînă în 1950 în SUA, pentru producerea a circa 8 % din producția de e. În prezent, procedeul a fost îmbunătățit de Chevron, care a reușit să reducă presiunea de operare, crescînd în același timp randamentul reacției. Procesul nu necesită utilizarea unui metal nobil drept catalizator al reacției de carbonilare ca în procedeul Du Pont, ceea ce constituie o altă îmbunătățire. Realizarea acestui procedeu într-un complex chimic folosind gaz de sinteză prezintă avantajul că metanolul produs este consumat integral în cadrul complexului. O schemă bloc a unui asemenea complex este arătată în fig. 2. Prețul de cost al e. produs pe această cale este deocamdată superior celui obținut pe bază de etenă. Creșterea prețului petrolului paralel cu scăderea prețului de cost al metanolului și formaldehidei ar putea să schimbe situația

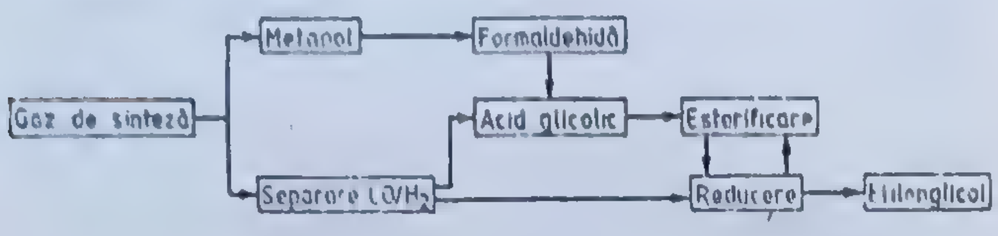


Fig. 2. Schema bloc a unui complex de chimizare a gazului de sinteză.

într-un viitor apropiat. Reacția dintre metanol (ca acetal sau cetal) și oxid de carbon în prezența catalizatorului de Pd conduce la dimetiloxalat, care prin reducere dă e. Această nouă cale de producere a e. este cunoscută sub numele de procedeul Atlantic Richfield. Hidratarea etilenoxidului rămîne totuși principalul procedeu de obținere a e. Reacția principală este cea de formare a e:

$$H_2C\!\!-\!\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!-CH_2 + H_2O \rightarrow HOH_2C-CH_2OH \qquad (12)$$
$$\quad\ O$$

Singurele reacții competitive sînt cele dintre etilenoxid și e. — produsul principal al reacției de hidratare și dintre e. și dietilenglicol — produsul secundar al reacției de hidratare:

$$H_2C\!\!-\!\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!-CH_2 + HOH_2C-CH_2OH \rightarrow \qquad (13)$$
$$\quad\ O$$

$$\rightarrow HOH_2C-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$$
dietilenglicol

$$H_2C\!\!-\!\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!-CH_2 + HOH_2C-CH_2-O-CH_2-CH_2OH \rightarrow \qquad (14)$$
$$\quad\ O$$

$$\rightarrow HOH_2C-CH_2-O-CH_2CH_2O-CH_2-CH_2OH$$
trietilenglicol

Se obțin ca produse secundare dietilen- și trietilenglicol. În funcție de condițiile de reacție, se obțin în cantități mici și polietilenglicoli. Reacția de hidratare a etilenoxidului poate fi realizată fără catalizator sau în prezență de catalizator acid. Majoritatea instalațiilor aplică procedeul necatalitic. În fig. 3 se prezintă schema simplificată a instalației de glicoli

în cazul în care se produce și etilenoxid marfă, produsul de la baza coloanei de purificare a etilenoxidului se adaugă și el la alimentarea instalației de glicoli, în scopul recuperării etilenoxidului conținut. Reacția are loc în fază lichidă. Înainte de reactor alimentarea este preîncălzită prin schimb de căldură cu condensul de la concentrarea soluției de glicoli și apoi cu abur. Reactorul de hidratare este, în reacțiile necatalitice, orizontal de tip țeavă și funcționează adiabatic. Temperatura de alimentare este în mod obișnuit de 100... ...120°C. Preluarea căldurii de reacție se face prin creșterea temperaturii efluentului la ieșirea din reactor cu circa 40—45°C. Presiunea de lucru este în jur de 14 bari. Soluția ce părăsește reactorul conținînd 10...15 % glicoli este destinsă în prima treaptă a unui sistem de evaporare în mai multe trepte (de obicei 4). Fiecare treaptă de evaporare funcționează la o presiune inferioară treptei anterioare; ultima treaptă funcționează sub vid. Pentru a preveni trecerea glicolului în partea superioară a evaporatorului și recircularea lui inutilă, în fiecare treaptă de evaporare se folosește ca reflux un reciclu de apă demineralizată. În primul evaporator se folosește abur din rețea. În celelalte trepte de evaporare aportul de căldură se asigură cu vaporii de apă din treapta anterioară. Vaporii din ultima treaptă de evaporare, după condensare, intră în circuitul de apă. Glicolul brut de la ultima treaptă de evaporare, conținînd cca 15 % apă, este uscat prin distilare în vid. Vaporii de apă din vîrful coloanei de uscare condensează, iar condensul rezultat servește parțial ca reflux în coloană. Restul de condens se trimite la faza de reabsorbție a etilenoxidului. Produsul din bază alimentează coloana de e. unde pe vîrf se scoate e., iar în bază di-, tri- și polietilenglicoli. Separarea acestora se face într-o coloană discontinuă. În prima fază se separă e. rezidual ce se recirculă în alimentarea cu glicol brut. În fazele următoare se separă di- și trietilenglicolul. Reziduul din baza coloanei conține polietilenglicoli. În fiecare fază de distilare se modifică condițiile de temperatură și presiune. Este o practică obișnuită de a realiza fabricarea etilenoxidului și a glicolilor într-o singură instalație. Se obține astfel o integrare a apei de proces și o mai bună utilizare a energiei. Astfel, în cazul unei instalații integrate, nu mai este necesară concentrarea soluției de etilenoxid, aceasta putînd fi utilizată în reacția de hidratare cu concentrația cu care rezultă la reabsorbția etilenoxidului. Mai trebuie adăugat că, în timpul absorbției în apă a etilenoxidului din efluentul de reacție, în coloana de spălare se formează, în cantități relativ mici, e. care poate fi astfel

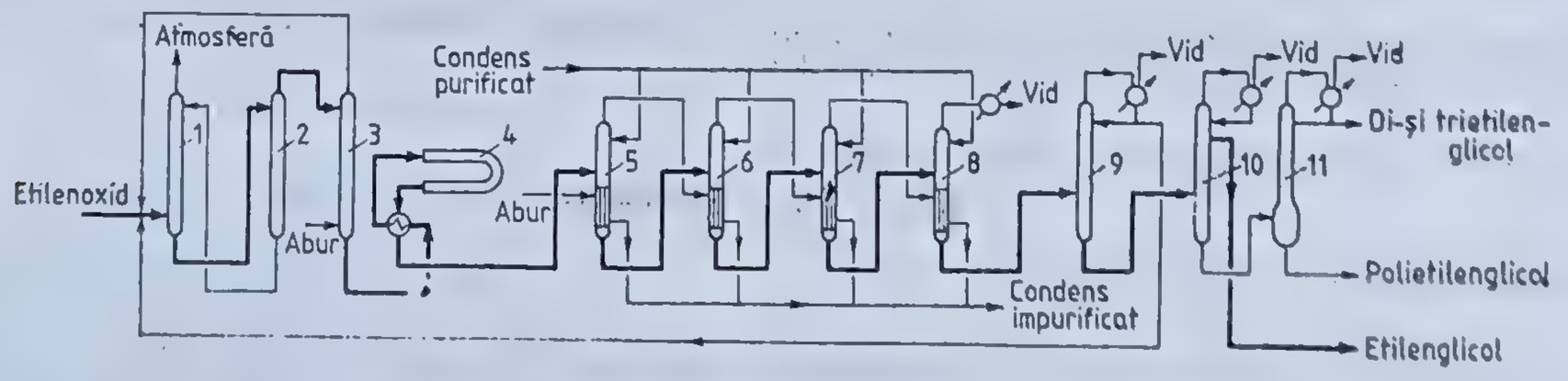


Fig. 3. Fabricarea etilenglicolilor prin hidratarea etilenoxidului:
1 — coloană de reabsorbție etilenoxid; 2 — coloană de distilare etilenoxid brut; 3 — coloană de striparo CO_2; 4 — reactor de hidratare; 5,6,7,8 — evaporatoare; 9 — coloană de uscare etilenglicol; 10 — coloană de distilare etilenglicol; 11 — coloană de distilare di-și trietilenglicol.

prin hidratarea etilenoxidului. În cazul, cel mai frecvent de altfel, în care fabricația de e. este integrată cu instalația de producere a etilenoxidului, drept alimentare se folosește soluția de etilenoxid de la reabsorbție conținînd 10 % etilenoxid în apă. Întrucît această soluție conține CO_2 dizolvat, care ar provoca coroziuni în instalația de glicoli, soluția de etilenoxid este stripată în prealabil cu abur. Vaporii din vîrful coloanei de striparo conținînd cantități apreciabile de etilenoxid se trimit înapoi la faza de reabsorbție a etilenoxidului. recuperat. Consumul de energie ar fi foarte mare dacă nu s-ar realiza o judicioasă recuperare a energiei. Aceasta se datorește pe de o parte necesității de a evapora cantități mari de apă în vederea concentrării soluției de glicoli, iar pe de altă parte necesității de a distila sub vid lichide cu punct de fierbere ridicat în scopul de a obține e. de mare puritate necesar fabricării fibrelor. În procesul de hidratare a etilenoxidului, în paralel cu e. se formează di-, tri- și polietilenglicoli în urma reacțiilor de glicoliză. Randamentele

în aceste produse sînt determinate de raportul apă/etilenoxid. În tabelul 1 se prezintă efectul raportului apă/etilenoxid asupra distribuției produselor în cazul în care reacția are loc la 95°C, cu 5 % acid sulfuric drept catalizator. Se observă că prin creșterea diluției crește randamentul în e. Operarea la

Tabelul 1

Efectul raportului apă/etilenoxid asupra distribuției produselor la hidratarea etilenoxidului

Raport molar apă/ETO	Produse de hidratare, % din total etilenoxid			
	Etilenglicol	Dietilenglicol	Trietilenglicol	Poliglicoli superiori
0,61/1	15,7	26,0	19,8	33,5
2,1/1	47,2	34,5	13,0	0,3
4,2/1	65,7	27,0	2,3	—
7,9/1	77,5	17,5	—	—
10,5/1	82,3	12,7	—	—

diluții mari conduce însă la costuri mai mari de fabricație. În instalațiile de hidratare necatalitică a etilenoxidului se lucrează cu diluții de 20/1. Se obțin randamente de 85—88 % e., 10,6 — 13,2% dietilenglicol, 1,2 — 1,5% trietilenglicol și 0,2 — 0,3% polietilenglicol. E. fabricat curent prin hidratarea etilenoxidului are următoarea specificație:

Interval de fierbere, °C	: 195...205
Greutate specifică	: 1,1151...1,1156
Aciditate, %gr. max.	: 0,005
Fier, ppm	: 1
Apă, % gr. max.	: 0,3
Culoare, Hazen	: 10
Cenușe, g/100 ml	: 0,005

Această specificație corespunde utilizării e. ca antigel, dar nu este suficientă pentru e. grad fibră, pentru care el trebuie purificat mai departe. Cea mai importantă utilizare a e. este cea de component antigel în amestec cu apa pentru răcirea motoarelor cu combustie internă. Soluțiile de e. în apă au înlocuit aproape integral alte lichide folosite ca antigel, cum sînt alcoolul metilic sau etilic, în special datorită volatilității mai scăzute. În fig. 4 se prezintă temperatura de con-

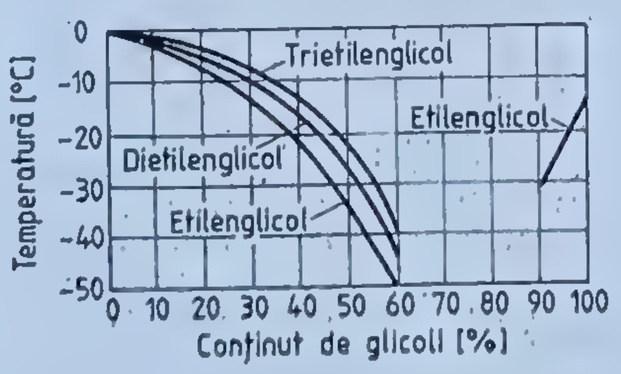


Fig. 4. Temperatura de congelare a soluțiilor apoase de glicoli.

gelare a soluțiilor apoase de glicoli în apă. E. produce două modificări: a) acționează pentru a prevenî înghețarea pînă cînd temperatura ambiantă coboară sub temperatura eutecticului apă — etilenglicol și b) în loc să înghețe ca un bloc solid, soluția de e. depune o pastă de cristale de apă. Determinarea exactă a punctului de congelare a eutecticului și a concentrației glicolului nu s-a putut face din cauza vîscozității mari a soluțiilor în acele condiții. Compoziția eutecticului ar fi 58...80 % gr. e., iar temperatura corespunzătoare de —48°C. E. se mai utilizează drept component antigel în electrolitul din acumulatori, ca agent de dezghețare în aeronautică și în sistemele automate de sprinklere. Prin pulverizarea e. lipsit de apă se topește gheața de pe aripile avioanelor. O altă utilizare a e. ca antigel este adăugarea lui la dinamită. Înainte de găsirea unui inhibitor de congelare, cca 90% din accidentele provocate de explozille dinamitei în timpul iernii erau rezultatul faptului că dinamita era înghețată. E. se utilizează în cantități mari ca monomer alături de acid tereftalic la fabricarea fibrelor poliesterice. Aproape jumătate din e. ce alimentează instalația de policondensare se recuperează. În funcție de procesul adoptat, el poate fi sau nu reutilizat în fabricație, iar e. recuperat își găsește ușor utilizare ca lichid antigel. Prin condensarea e. cu acid tereftalic sau cu alți acizi bibazici se produc rășini poliesterice utilizate în construcția de: automobile, ambarcațiuni, avioane, conducte, rezervoare, aparate de uz casnic etc. E. este folosit ca lichid hidraulic (de exemplu pentru frînele automobilelor), ca plastifiant pentru celofan, hîrtie, piele și unele fibre naturale. O utilizare importantă a e. este ca intermediar pentru fabricarea glioxalului, folosit ca agent ce împiedică contracția fibrelor de țesătură. Prin tratarea țesăturilor din amestecuri de bumbac și fibre poliesterice cu rășini pe bază de glioxal, acestea nu mai necesită a fi călcate după ce au fost spălate. În viitor se prevede o mare dezvoltare a acestui derivat. E. se mai folosește ca ingredient al electrolitului din condensatoarele electrolitice, ca solvent pentru vopsele, rășini, cerneluri, ca agent de cuplare pentru cerneluri de tipar, pentru rășini alchidice ce se folosesc în vopsele, emailuri, lacuri. Dietilenglicolul are proprietăți asemănătoare cu e. dar temperatura sa de fierbere, viscozitatea și greutatea specifică sînt mai ridicate. Datorită proprietăților sale higroscopice deosebite, dietilenglicolul este folosit ca umectant în tutunuri, menținînd un conținut necesar de umiditate. Se folosește ca agent pentru uscarea gazului natural în vederea evitării formării hidraților de hidrocarburi, ca umectant pentru nisipul de turnătorie pentru topituri cu magneziu. Dietilenglicolul este complet miscibil cu apa și dizolvă multe produse organice. Se folosește ca solvent de extracție pentru separarea hidrocarburilor aromatice de nearomatice, agent de cuplare în lubrifianți textili și săpunuri, solvent pentru rășini de cerneluri de tipografie. Fiind higroscopic și greu volatil se folosește ca plastifiant pentru celofan, hîrtie și alte materiale. Are proprietăți bactericide. S-a propus utilizarea lui ca sterilizant pentru instrumente medicale. Trietilenglicolul fiind mai puțin volatil decît e. și dietilenglicolul, are o serie de aplicații în care primele materiale nu dau performanțe satisfăcătoare. Tinde să înlocuiască dietilenglicolul ca solvent de extracție a aromatelor. Este folosit ca plastifiant pentru produse confecționate din plută legate cu un liant, precum și pentru unele cleiuri și rășini. Se folosește tot mai mult ca agent de uscare a aerului și gazului natural. Datorită proprietăților sale higroscopice și temperaturii ridicate de fierbere este superior altor agenți de uscare. Se mai utilizează ca dezinfectant al aerului în locuri publice, în spitale și locuințe. Acțiunea lui bactericidă este extrem de rapidă. Concentrația cerută pentru a asigura dezinfecția este de aproximativ jumătate din concentrația de saturație a glicolului în aer, respectiv 0,25 ppm.

Tetraetilenglicolul se folosește în mod deosebit ca plastifiant și solvent. Este complet miscibil cu apa și cu un număr mare de solvenți organici, dar are o foarte slabă afinitate pentru anumite hidrocarburi alifatice, proprietate ce poate fi folosită pentru separarea hidrocarburilor aromatice de cele alifatice. Este un agent de cuplare pentru lubrifianți textili și plastifiant pentru obiecte din plută, cleiuri și alte produse. Pentru depozitarea glicolilor, rezervoarele din otel sînt în general corespunzătoare. Dacă însă timpul de depozitare este lung, poate apare o slabă colorare datorită contaminării cu fier. Această colorare este prevenită dacă se utilizează rezervoare din oțel inoxidabil sau aluminiu sau dacă la rezervoarele din oțel carbon se aplică un strat de protecție din

în aceste produse sînt determinate de raportul apă/etilenoxid. În tabelul 1 se prezintă efectul raportului apă/etilenoxid asupra distribuției produselor în cazul în care reacția are loc la 95°C, cu 5 % acid sulfuric drept catalizator. Se observă că prin creșterea diluției crește randamentul în e. Operarea la

Tabelul 1

Efectul raportului apă/etilenoxid asupra distribuției produselor la hidratarea etilenoxidului

Raport molar apă/ETO	Produse de hidratare, % din total etilenoxid			
	Etilenglicol	Dietilenglicol	Trietilenglicol	Poliglicoli superiori
0,61/1	15,7	26,0	19,8	33,5
2,1/1	47,2	34,5	13,0	0,3
4,2/1	65,7	27,0	2,3	—
7,9/1	77,5	17,5	—	—
10,5/1	82,3	12,7	—	—

diluții mari conduce însă la costuri mai mari de fabricație. În instalațiile de hidratare necatalitică a etilenoxidului se lucrează cu diluții de 20/1. Se obțin randamente de 85—88 % e., 10,6 — 13,2% dietilenglicol, 1,2 — 1,5 % trietilenglicol și 0,2 — 0,3 % polietilenglicol. E. fabricat curent prin hidratarea etilenoxidului are următoarea specificație:

Interval de fierbere, °C	: 195...205
Greutate specifică	: 1,1151...1,1156
Aciditate, %gr. max.	: 0,005
Fier, ppm	: 1
Apă, % gr. max.	: 0,3
Culoare, Hazen	: 10
Cenușe, g/100 ml	: 0,005

Această specificație corespunde utilizării e. ca antigel, dar nu este suficientă pentru e. grad fibră, pentru care el trebuie purificat mai departe. Cea mai importantă utilizare a e. este cea de component antigel în amestec cu apa pentru răcirea motoarelor cu combustie internă. Soluțiile de e. în apă au înlocuit aproape integral alte lichide folosite ca antigel, cum sînt alcoolul metilic sau etilic, în special datorită volatilității mai scăzute. În fig. 4 se prezintă temperatura de con-

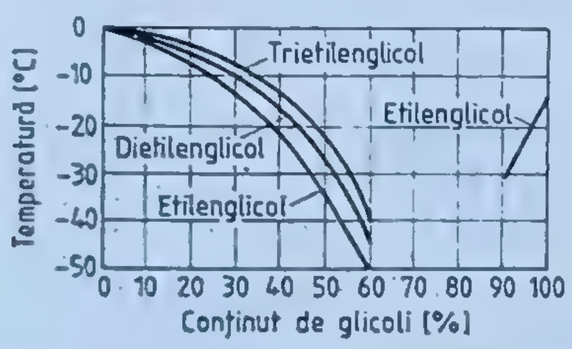


Fig. 4. Temperatura de congelare a soluțiilor apoase de glicoil.

gelare a soluțiilor apoase de glicoli în apă. E. produce două modificări: a) acționează pentru a preveni înghețarea pînă cînd temperatura ambiantă coboară sub temperatura eutecticului apă — etilenglicol și b) în loc să înghețe ca un bloc solid, soluția de e. depune o pastă de cristale de apă. Determinarea exactă a punctului de congelare a eutecticului și a concentrației glicolului nu s-a putut face din cauza viscozității mari a soluțiilor în acele condiții. Compoziția eutecticului ar fi 58...80 % gr. e., iar temperatura corespunzătoare de —48°C. E. se mai utilizează drept component antigel în electrolitul din acumulatori, ca agent de dezghețare în aeronautică și în sistemele automate de sprinklere. Prin pulverizarea e. lipsit de apă se topește gheața de pe aripile avioanelor. O altă utilizare a e. ca antigel este adăugarea lui la dinamită. Înainte de găsirea unui inhibitor de congelare, cca 90 % din accidentele provocate de explozille dinamitei în timpul iernii erau rezultatul faptului că dinamita era înghețată. E. se utilizează în cantități mari ca monomer alături de acid tereftalic la fabricarea fibrelor poliesterice. Aproape jumătate din e. ce alimentează instalația de policondensare se recuperează. În funcție de procesul adoptat, el poate fi sau nu reutilizat în fabricație, iar e. recuperat își găsește ușor utilizare ca lichid antigel. Prin condensarea e. cu acid tereftalic sau cu alți acizi bibazici se produc rășini poliesterice utilizate în construcția de: automobile, ambarcațiuni, avioane, conducte, rezervoare, aparate de uz casnic etc. E. este folosit ca lichid hidraulic (de exemplu pentru frînele automobilelor), ca plastifiant pentru celofan, hîrtie, piele și unele fibre naturale. O utilizare importantă a e. este ca intermediar pentru fabricarea glioxalului, folosit ca agent ce împiedică contracția fibrelor de țesătură. Prin tratarea țesăturilor din amestecuri de bumbac și fibre poliesterice cu rășini pe bază de glioxal, acestea nu mai necesită a fi călcate după ce au fost spălate. În viitor se prevede o mare dezvoltare a acestui derivat. E. se mai folosește ca ingredient al electrolitului din condensatoarele electrolitice, ca solvent pentru vopsele, rășini, cerneluri, ca agent de cuplare pentru cerneluri de tipar, pentru rășini alchidice ce se folosesc în vopsele, emailuri, lacuri. Dietilenglicolul are proprietăți asemănătoare cu e. dar temperatura sa de fierbere, viscozitatea și greutatea specifică sînt mai ridicate. Datorită proprietăților sale higroscopice deosebite, dietilenglicolul este folosit ca umectant în tutunuri, menținînd un conținut necesar de umiditate. Se folosește ca agent pentru uscarea gazului natural în vederea evitării formării hidraților de hidrocarburi, ca umectant pentru nisipul de turnătorie pentru topituri cu magneziu. Dietilenglicolul este complet miscibil cu apa și dizolvă multe produse organice. Se folosește ca solvent de extracție pentru separarea hidrocarburilor aromatice de nearomatice, agent de cuplare în lubrifianți textili și săpunuri, solvent pentru rășini de cerneluri de tipografie. Fiind higroscopic și greu volatil se folosește ca plastifiant pentru celofan, hîrtie și alte materiale. Are proprietăți bactericide. S-a propus utilizarea lui ca sterilizant pentru instrumente medicale. Trietilenglicolul fiind mai puțin volatil decît e. și dietilenglicolul, are o serie de aplicații în care primele materiale nu dau performanțe satisfăcătoare. Tinde să înlocuiască dietilenglicolul ca solvent de extracție a aromatelor. Este folosit ca plastifiant pentru produse confecționate din plută legate cu un liant, precum și pentru unele cleiuri și rășini. Se folosește tot mai mult ca agent de uscare a aerului și gazului natural. Datorită proprietăților sale higroscopice și temperaturii ridicate de fierbere este superior altor agenți de uscare. Se mai utilizează ca dezinfectant al aerului în locuri publice, în spitale și locuințe. Acțiunea lui bactericidă este extrem de rapidă. Concentrația cerută pentru a asigura dezinfecția este de aproximativ jumătate din concentrația de saturație a glicolului în aer, respectiv 0,25 ppm.

Tetraetilenglicolul se folosește în mod deosebit ca plastifiant și solvent. Este complet miscibil cu apa și cu un număr mare de solvenți organici, dar are o foarte slabă afinitate pentru anumite hidrocarburi alifatice, proprietate ce poate fi folosită pentru separarea hidrocarburilor aromatice de cele alifatice. Este un agent de cuplare pentru lubrifianți textili și plastifiant pentru obiecte din plută, cleiuri și alte produse. Pentru depozitarea glicolilor, rezervoarele din oțel sînt în general corespunzătoare. Dacă însă timpul de depozitare este lung, poate apare o slabă colorare datorită contaminării cu fier. Această colorare este prevenită dacă se utilizează rezervoare din oțel inoxidabil sau aluminiu sau dacă la rezervoarele din oțel carbon se aplică un strat de protecție din

rășini vinilice sau fenolice. Ele se prevăd cu serpentină de încălzire în timpul iernii pentru că e. pur congelează la -12°C. În majoritatea cazurilor nu este necesară folosirea unei „perne" de gaz inert deasupra e. lichid. Cum însă acesta este higroscopic, pentru a nu crește conținutul de umiditate cînd este impus de consumatori, în unele cazuri este necesară fie folosirea unui gaz inert, fie uscarea aerului care intră în rezervor cu un desicant solid cum ar fi clorura de calciu. Vasul cu desicant se montează pe linia de aerisire a rezervorului. E. și ceilalți glicoli sînt substanțe relativ netoxice. Valoarea LD_{50} (doza care omoară 50 % din șobolani) este ridicată (7,4 ml/kg în cazul e. și circa 28 ml/kg în cazul celorlalți glicoli). Considerînd că LD_{50} ar fi aceeași pentru om, doza letală ar trebui să fie de peste 1 l pentru un om adult. În realitate omul este mai sensibil la glicoli decît animalele de laborator. Se cunosc cazuri fatale la ingestia a 50 g de e. Are o acțiune toxică în special la nivelul rinichilor. Se produce oxalat de calciu în vezică, atrofia căilor renale și degenerarea ficatului. De aceea ei nu se încorporează în alimente ce se consumă oral. E. și dietilenglicolul produc o foarte slabă iritare la aplicarea pe piele. Din aceste considerente folosirea glicolilor în preparate ce urmează a fi aplicate pe suprafețe mari ale corpului nu este indicată. Trietilen- și tetraetilenglicolul nu produce iritații, chiar la expuneri prelungite. Inhalarea vaporilor de glicoli se pare că nu prezintă pericol în condiții normale. În tabelul 2 se prezintă temperaturile de inflamabilitate și de autoaprindere ale glicolilor.

Tabelul 2

Temperaturile de inflamabilitate și de autoaprindere ale glicolilor, °C

	Inflamabilitate	Autoaprindere
Etilenglicol	116	119
Dietilenglicol	138	142
Trietilenglicol	160	166
Tetraetilenglicol	185	195

Bibl.: *Oil and Gas Journal*, iun. 13, 1977; Sherwin, M. B., *Hydr. Proc.*, **61**, mart. 1981; *Glycols*, Dow Chemical, 1981; Măcriș, V., *Ingineria derivaților etilenei și propilenei*, vol. I, Derivații etilenei, Ed. Tehnică, Buc., 1984; *Hydr. Proc.*, nov. 1985.

ETILENOXID, $H_2C\!-\!\underset{O}{\diagup\diagdown}\!-\!CH_2$, cel mai simplu reprezentant din clasa oxizilor alchenelor, un eter ciclic derivat din etilenglicol, masa mol.: 44,05; gaz la temperatura obișnuită; temperatura de fierbere: +10,7°C; temperatura de congelare: −112,5°C; temperatura critică: 195,8°C; presiune critică: 72 bari; densitatea lichidului la 0°C: 908 kg/m³; densitatea vaporilor la 21,1°C: 2,93 kg/m³; căldura specifică a lichidului la 0°C: 1,95 kJ/kg°C; căldura specifică a vaporilor la 100°C: 1,32 kJ/kg°C; căldura de vaporizare la 10°C: 561 kJ/kg; viscozitatea lichidului la 0°C: 0,3202 mPas; viscozitatea vaporilor la 25°C: 9,4 μ Pas; tensiunea superficială la 0°C: 27,5 mN/m; entalpia de formare vapori la 25°C: ΔH = = −1616 kJ/kg; căldura de ardere la 25°C și 1000 mbari: 29707 kJ/kg; entropia la 10,5°C și 1 bar: 5,4 kJ/kg°C. Este complet solubil în acetonă, benzen, tetraclorură de carbon, dietileter, apă. Căldura de dizolvare în apă: 142,57 kJ/kg. La absorbția N_2 este valabilă legea lui Henry. E. este extrem de reactiv. Majoritatea reacțiilor au loc cu deschiderea inelului. Deși reacționează neutral, e. are proprietăți bazice, întrucît din soluțiile apoase ale diferitelor săruri metalice se formează etilenclorhidrină și hidroxid metalic conform reacției:

$$2\ H_2C\!-\!\underset{O}{\diagup\diagdown}\!-\!CH_2 + 2\ H_2O + MeCl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\ ClH_2CCH_2OH + Me(OH)_2$$

Această reacție stă la baza unei metode simple pentru determinarea e. Reacțiile e. au loc cu dezvoltarea unor mari cantități de căldură, astfel încît se poate ajunge la explozie dacă nu se preia căldura de reacție. E. în fază vapori se descompune în cea mai mare parte în metan și CO_2. Se mai formează hidrogen, etenă, etan și negru de fum. Încălzit la 400°C, e. izomerizează în acetaldehidă. Chiar la temperaturile de depozitare (−10°C...0°C) are tendință de polimerizare dezvoltînd 92 kJ/mol. Se pot forma astfel depuneri în vase și conducte. Urme de apă și rugină inițiază această reacție.

Obținere

E. a fost preparat pentru prima oară în 1859 de Wurtz prin reacția dintre etilenclorhidrină și hidroxid de potasiu. Industrial, se obține prin 2 procedee, și anume din etilenclorhidrină și prin oxidarea directă a etenei. Primul procedeu a constituit una din căile principale de obținere a e. pînă în 1950. În prezent au mai rămas puține instalații care utilizează acest procedeu care se bazează pe următoarele reacții: formarea etilenclorhidrinei din etenă și acid hipocloros și reacția etilenclorhidrinei cu hidroxid de calciu:

$$H_2C = CH_2 + HOCl \rightarrow ClH_2C - CH_2OH$$

$$ClH_2C-CH_2OH + 1/2\ Ca(OH)_2 \rightarrow H_2C\!-\!\underset{O}{\diagup\diagdown}\!-\!CH_2 + 1/2CaCl_2$$

Ca produs secundar se formează dicloroetan și diclorodietileter. Reacția de formare a etilenclorhidrinei are loc la 35... ...45°C și 2−3 at. într-o coloană cu umplutură, căptușită cu un material rezistent la coroziune (gresie, cărămidă antiacidă etc.). Apa, clorul și etena sînt introduse în partea inferioară, astfel încît clorul să se dizolve în apă înainte de introducerea etenei. Gazul care părăsește reactorul conține etenă nereacționată și unele impurități din etenă și clor. El trece întîi într-un condensator de vîrf, după care este spălat cu apă și soluție de sodă în vederea îndepărtării unor compuși organici. Gazul se recirculă pentru a utiliza etena nereacționată. Pentru a evita acumularea de impurități, o parte din gaz se purjează. Soluția din reactor se amestecă la ieșire cu o soluție de var de conc. 10 %. Hidroliza etilenclorhidrinei are loc la 95...100°C într-un vas orizontal încălzit cu abur și prevăzut cu condensator de reflux. Vaporii din vasul de hidroliză, ce conțin e., apă și compuși halogenați, după răcire și condensare parțială, alimentează instalația de fracționare. Soluția apoasă din vasul de hidroliză conține în special clorură de calciu. Randamentul în e. față de etenă este de 80−85 %. Purificarea e. este o operație grea, din cauză că dicloroetanul din amestecul de reacție formează azeotrop cu apa, iar, pe de altă parte, amestecul de reacție conține ca impurități acetaldehidă, al cărei punct de fierbere este apropiat de cel al e. În mod obișnuit se folosesc 2−3 coloane. Procedeul de oxidare directă este utilizat în 2 variante și anume procedeul cu aer și cu oxigen. Reacția are loc pe catalizator de argint

$$H_2C = CH_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2C\!-\!\underset{O}{\diagup\diagdown}\!-\!CH_2$$

Ca produse secundare se formează CO_2 și apă ca urmare a reacțiilor de ardere a etenei și e. format (20 % din CO_2 se formează prin arderea e.). Se mai formează formaldehidă în proporție de 1 % prin oxidarea etenei și acetaldehidă în cantități și mai mici (prin oxidarea e.). Schema simplificată de obținere a e.

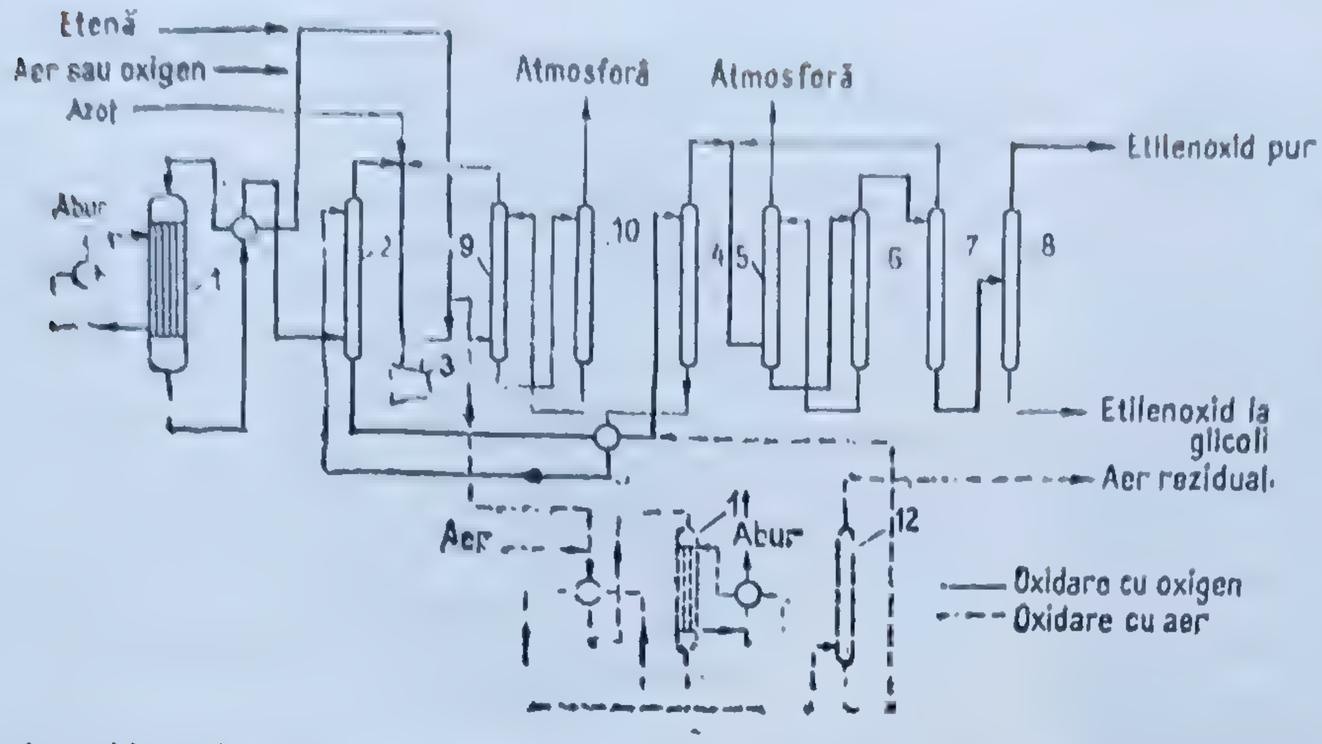


Fig. 1. Schema de fabricare a etilenoxidului prin oxidarea directă a etenei:
1 — reactor de oxidare; 2 — coloană de absorbţie; 3 — compresor de gaz reciclu; 4 — coloană de desorbţie; 5 — coloană de reabsorbţie; 6 — coloană de fracţionare etilenoxid; 7 — coloană de stripare CO_2; 8 — coloană de purificare etilenoxid; 9 — coloană de absorbţie CO_2; 10 — coloană pentru regenerare soluţie; 11 — reactor secundar (de purjă); 12 — coloană de absorbţie secundară.

prin oxidare directă este arătată în fig. 1. Procesul are loc într-un reactor multitubular cu pat fix de catalizator la temperaturi de 250...320°C, presiuni de 10—30 at şi timp de staţionare de 1—4 s. Se utilizează 2 circuite principale interdependente, unul de gaze şi altul de lichid. Circuitul principal de gaze cuprinde reactorul şi coloana de absorbţie împreună cu schimbătoarele de căldură aferente şi compresorul de reciclu. Circuitul de lichid cuprinde coloana de absorbţie principală şi secundară, coloana de stripare şi schimbătoarele de căldură respective. Aerul şi etena proaspătă sînt introduse în circuitul de gaze recirculate şi intră în reactor pe la partea superioară a acestuia. Gazul de alimentare a reactorului are următoarea compoziţie tipică (% mol): 3—6 etenă, 3—6 oxigen, 8—10 dioxid de carbon, restul fiind diluantul, respectiv azotul. Fluxul gazos circulă de sus în jos prin ţevile cu catalizator în contracurent cu fluidul de preluare a căldurii din spaţiul dintre ţevi. Produsele de reacţie, împreună cu reactanţii neconvertiţi, după efectuarea schimbului de căldură cu gazul recirculat, intră prin presiune proprie în coloana de absorbţie principală, circulînd în contracurent cu apa recirculată. Aici e. din gaze este absorbit în apă, iar gazele neabsorbite sînt comprimate şi recirculate la reacţie. O cantitate mică de gaz după absorbţia principală este trimis într-un reactor secundar (de purje) unde are loc oxidarea celei mai mari părţi din etena nereacţionată. Înainte de intrare în reactorul secundar, fluxului de gaz i se adaugă o cantitate de aer suplimentar pentru a mări concentraţia oxigenului. Gazul la ieşirea din reactorul secundar trece în coloana de absorbţie secundară unde e. produs în reactorul secundar este absorbit în apă în acelaşi mod ca şi în coloana de absorbţie principală. De la vîrful coloanei gazul este purjat. Pentru a mări randamentul în etenă se pot folosi 3 în loc de 2 trepte de oxidare. Fluxurile de apă bogate în e. de la baza celor 2 coloane de absorbţie sînt trimise într-o coloană unde are loc desorbţia e. prin încălzire cu abur. Apa de la baza coloanei de desorbţie, liberă de e., este recirculată la vîrful coloanelor de absorbţie. E. recuperat în coloana de absorbţie conţine cantităţi mici de CO_2, azot, aldehide şi urme de etenă care se îndepărtează prin stripare. E. de la baza coloanei de stripare este trimis în coloana de purificare finală. Adeseori, pentru separarea impurităţilor gazoase din e. se utilizează o a 2-a absorbţie în apă (reabsorbţie) a gazelor din coloana de desorbţie. Această absorbţie, avînd loc la presiune scăzută, gazele uşoare nu sînt absorbite în cea mai mare parte. În procedeul folosind oxigen în loc de aer nu este necesar reactorul secundar şi coloana de absorbţie secundară, întrucît volumul de gaz ce se purjează fiind redus şi cantitatea de etenă este mică. În schimb, procesul cu oxigen reclamă introducerea unor faze care nu sînt necesare în procesul folosind aer. Astfel, în procesul folosind aer, nu are loc acumularea CO_2 în sistemul de recirculare a gazului, întrucît purja normală este suficient de mare pentru a asigura şi purjarea CO_2 format în proces. În cazul procesului folosind oxigen este necesară includerea unui sistem pentru îndepărtarea CO_2 din gazul reciclu în aval de coloana de absorbţie. Un asemenea sistem constă din 2 coloane, una de absorbţie a CO_2 şi alta de stripare a acestuia. O parte din gazul recirculat de la coloana de absorbţie este trimis la absorbţia CO_2 înainte de a fi recirculat la reacţie. Ca lichid absorbant se foloseşte o soluţie fierbinte de carbonat de potasiu. Şi în cazul procedeului cu oxigen este necesară purjarea unor mici cantităţi din gazul recirculat pentru a evita acumularea unor impurităţi prezente în etenă şi oxigen. Impuritatea majoră din fluxul de oxigen este argonul. Acesta se poate acumula pînă la concentraţia de 30—40% în amestecul de gaze recirculate, conducînd la scăderea bruscă a selectivităţii procesului. Pentru a preveni aceasta, atunci cînd puritatea oxigenului este foarte ridicată (99,5%), oxigenul se diluează cu aer, astfel încît raportul $Ar/(Ar + N_2)$ să nu fie > > de 0,6/1. În cazul oxidării cu oxigen se obţin randamente în e. ceva mai ridicate decît în procedeul cu aer, întrucît se lucrează cu conversii mai mici, deci cu selectivităţi mai ridicate (selectivitate 70—75% în procedeul cu oxigen şi 66—72% în procedeul cu aer). Diferenţa de randament este de max. 0,075 kg e./kg etilenă. Consumurile comparative de materii prime şi utilităţi sînt date în tabelul. 1 Din punct de vedere al.

Tabelul 1

Consumuri comparative la fabricarea etilenoxidului

Oxidare directă cu:	Oxigen	Aer
Etenă, kg	910	990
Energie electrică, kWh	1250	1450
Abur, kg	200	1000
Apă de răcire, m³	560	670
Apă demineralizată, m³	4,5	—

securităţii instalaţiei, procesul de oxidare cu aer este preferabil, datorită concentraţiilor mai scăzute de etenă şi oxigen în amestecul ce intră la reacţie. Operarea unei instalaţii de oxidare cu oxigen este însă mai simplă. De asemenea, poluarea este mai redusă, purja de gaz fiind mai mică. Productivitatea catalizatorului este mai mică în cazul procedeului cu aer, ceea ce reclamă cantităţi mai mari de catalizator (de 1,5—2 ori mai mari). Investiţiile sînt mai reduse în procedeul cu oxigen, pînă la capacităţi de 50 000 t/an e. Peste această capacitate ele devin mai mari. În condiţiile actuale ale preţului materiilor prime şi utilităţilor, procedeul cu oxigen conduce la un preţ de cost mai scăzut cu pînă la 10%. Instalaţiile noi care se construiesc în prezent (în afara unor capacităţi sub 10 000 t/an şi a unor condiţii locale specifice) utilizează procedeul cu oxigen.

La manipularea e. se va ţine seama de 4 factori şi anume: a) este toxic şi nu trebuie inhalat; b) este un lichid inflamabil; c) se descompune violent în fază de vapori şi d) este puternic reactiv. E. lichid se vaporizează rapid la temperatura şi presiunea normală. Vaporii prezintă un pericol mai mare decît contactul cu e. lichid. Ei produc o iritare a ochilor şi a siste-

mului respirator însoțită de dureri de cap. Efectul se simte la concentrații de 50 ppm în atmosferă, care este limita admisă. Mirosul se percepe la concentrații de 700 ppm, iar la 2500 ppm omul poate supraviețui doar max. 5 min. În stare lichidă, la contactul cu pielea, produce dermatite. Soluțiile de concentrație între 40% și 80% sînt mai periculoase decît produsul pur. E. are temperatura de inflamabilitate de −17,8°C și este inflamabil la concentrații de peste 3% vol., în amestec cu aerul. Nu există o limită superioară de inflamabilitate, întrucît la concentrații mari, pînă la 100%, descompunerea exotermă înlocuiește combustia. Este complet miscibil cu apa și la concentrații sub 4% gr. vaporii nu mai sînt inflamabili în aer la temperatura ambiantă. Prin urmare, la diluarea unei părți de e. cu 24 părți apă nu mai există pericol de inflamare. Vaporii de e. se descompun exploziv în prezența acetilurilor metalice, a focului deschis, a electricității statice sau prin încălzire peste 560°C chiar în absența aerului. Decompoziția poate fi prevenită prin diluare cu un gaz inert, cum este azotul. Temperatura de autoaprindere în aer la presiunea atmosferică este 420°C. În schimb e. lichid este stabil la descompunere. În stare lichidă este susceptibil la polimerizarea care este inițiată de acizi, baze sau catalizatori ca: cloruri anhidre de fier, aluminiu, staniu și oxizi metalici. Rugina este un inițiator moderat al polimerizării. De aceea ea trebuie îndepărtată din echipamentele ce conțin e. Inițierea termică începe la 100°C și, odată reacția inițiată, fierul servește ca promotor. Viteza de polimerizare crește rapid cu temperatura. În recipienți din oțel inoxidabil viteza de polimerizare este de cca 4 ori mai mică. Polimerizarea este puternic exotermă (22 kcal/mol) și dacă temperatura nu poate fi controlată, polimerizarea se autoaccelerează trecînd în descompunere explozivă prin evaporare. E. se poate depozita la temperaturi inferioare sau superioare punctului său de fierbere la presiunea normală (+10,7°C). În uzinele producătoare el se depozitează în general la temperaturi cuprinse între −10°C și +5°C, deci inferioare punctului său de fierbere. Răcirea se poate face fie prin circulația mediului frigorific în mantaua rezervorului, fie recirculînd e. din rezervor prin țevile unui schimbător de căldură răcit cu mediul frigorific. Ultima soluție este mai eficientă, întrucît coeficienții de schimb caloric sînt mai mari, iar prin recircularea e. se împiedică crearea de centre de polimerizare. În schimb, această soluție reclamă folosirea pompelor de e., cu toate riscurile legate de eventualele scăpări la etanșări. Această soluție se impune însă la rezervoarele de mare capacitate (peste 1000 m^3) la care o manta de răcire nu este posibil de realizat. Este foarte important să se evite pătrunderea aerului în rezervor menținînd permanent o suprapresiune de azot. Dacă răcirea se face cu un refrigerent direct, acesta nu trebuie să fie reactiv cu e. sau să conțină inițiatori de polimerizare. În cazul cînd refrigerentul este reactiv (cum este cazul amoniacului), se va utiliza în mod obligatoriu un purtător de căldură intermediar (solă sau preferabil glicol). În cazul depozitării la temperaturi superioare punctului normal de fierbere, presiunea gazului inert trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura condiții de securitate. Presiunea în rezervor este funcție de temperatura de depozitare. În fig. 2 se arată presiunea de depozitare a e. în funcție de temperatură, folosind azot drept diluant. Gazul inert trebuie lipsit de impurități ca: oxigen, acetilenă, hidrogen sulfurat, dioxid de carbon, amoniac, apă. Dioxidul de carbon dă cu apa o reacție acidă care inițiază polimerizarea. În acest mod se depozitează de obicei e. la consumatori, la temperaturi de 30...40°C și presiuni ale azotului de 5—6 at. Rezervoarele fiind de capacitate mai mică permit presiuni ridicate. Rezervoarele se protejează contra acțiunii directe a soarelui. Ca materiale de confecție se pot utiliza: oțel carbon, oțel inoxidabil sau aluminiu pur (peste 99,6%). Rugina conduce la o polimerizare lentă a e.; de aceea rezervoarele din oțel carbon trebuie decapate chimic, purjate cu azot și apoi menținute sub presiune de azot pînă la prima umplere. De multe ori se preferă însă folosirea oțelului inoxidabil. Rezervoarele trebuie prevăzute cu un sistem

Fig. 2. Presiunea de depozitare a etilenoxidului funcție de temperatură, cu azot drept diluant.

de stropire cu apă, prin intermediul unor duze care să asigure un debit de 8—10 l/m^2min. Preluarea e. pentru consum nu se face din faza de vapori a rezervorului. Transportul unor cantități mici de e. prin conducte este preferabil a se face prin cădere liberă sau folosind presiunea unui gaz inert. Cînd se folosesc pompe de transport este deosebit de important ca temperatura lichidului să nu crească mai mult de 3°C față de temperatura de depozitare. Aceasta se realizează printr-un sistem de recirculare din refulare în aspirație prevăzut cu răcire. Acest sistem trebuie să funcționeze continuu și să fie dimensionat astfel încît să preia toată căldura generată cînd pompa funcționează cu refularea închisă. Se prevăd dispozitive automate care opresc pompa la creșterea temperaturii peste 3°C. Se preferă pompe centrifugale cu etanșare mecanică. Nu se recomandă pompe *in line* din cauza încălzirilor locale. Containerele și cisternele de cale ferată conținînd e. se presurizează cu azot la presiunea ce rezultă din fig. 2. Chiar la golirea conținutului, ele se mențin la presiunea de 2 at, folosind azot. Ca material de construcție se preferă oțel inoxidabil. Depozitarea se face în aer liber, protejate de acțiunea soarelui. Se prevede alimentare cu apă pentru răcirea containerelor și diluarea scurgerilor. În caz de inhalare de vapori de e., persoana se va scoate imediat din mediul respectiv și se va face respirație artificială. În cazuri mai grave se va administra oxigen. La contactul cu pielea zonele afectate se spală cu apă și săpun. E. are multiple utilizări. Cea mai mare parte (~48%) se utilizează pentru producerea de etilenglicol prin reacția cu apa. Acesta se folosește ca lichid antigel și pentru fabricarea fibrelor poliesterice. Di- și trietilenglicolii se folosesc în cosmetică, ca plastifianți și dispersanți. Din e. se mai obțin eteri glicolici prin reacția cu alcooli, etanolamine prin reacția cu amoniac, agenți de suprafață neionici. Este un excelent fumigen și agent de sterilizare prevenind alterarea microbiologică a alimentelor. Cantități tot mai mari de e. se folosesc pentru fabricarea de glioxal. Prin tratarea țesăturilor de bumbac cu rășini glioxalice se obțin țesături nesifonabile (așa-zise *permanent press*).

Bibl.: Johnson, S. C. *Hydr. Proc.*, 55(6) iun. 1976; Gans, M., Ozero, B.J., *Hydr. Proc.*, 55(3) mart. 1976; **, *Hydr. Proc.*, 60(11), nov. 1981; Măcriș, V., *Ingineria derivaților etilenei și propilenei*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1984.

ETILIC, ALCOOL ~ v. ETANOL

ETILIDEN, $CH_3-CH<$, rest hidrocarbonat divalent al etanului având ambele valențe libere situate la același atom de carbon. Există numeroși compuși organici care conțin

grupa e., de exemplu clorura de e. (CH_2CHCl_2); bromura de e. (CH_2-CHBr_2); diacetatul de e. ($CH_2CH(OCOCH_3)_2$); [illegible]a ($CH_2CH=CHCOCH_3$) ş.a. Compuşii organici care conţin gruparea e. se caracterizează, în spectrul infraroşu, prin benzile de absorbţie situate la: 2960 şi 2870 cm^{-1} (întinderi ale grupei CH_3); 1380 şi 1460 cm^{-1} (deformaţii ale grupei CH_3); 2880–2890 cm^{-1} (întindere a grupei $-CH<$) şi 1340 cm^{-1} (deformaţie a grupei $-CH<$). Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară protonică (^1H-RMN) al compuşilor ce conţin restul e. se caracterizează prin semnalele de tip dublet : cuartet (cu intensităţi relative ale liniilor 1 : 1 respectiv 1 :3 :3 :1 şi cu constante de cuplaj egale), corespunzînd grupelor CH_3-, respectiv $-CH<$ (fig. 1).

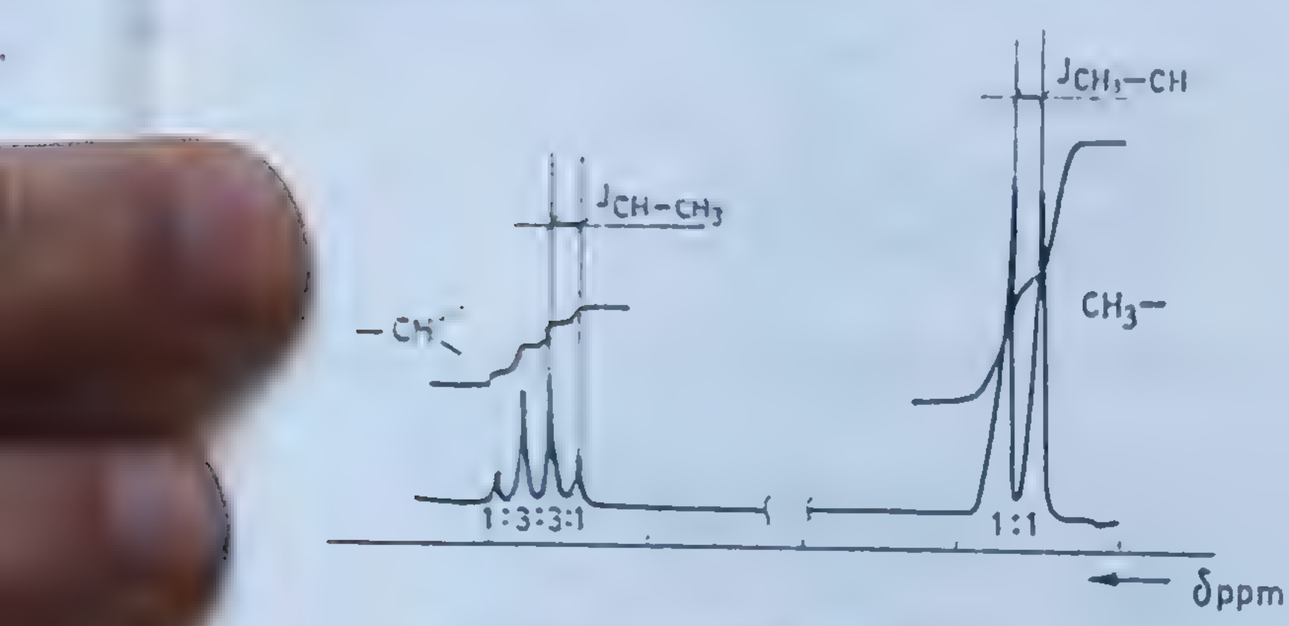


Fig. 1. Spectrul ^1H-RMN al grupei etiliden.

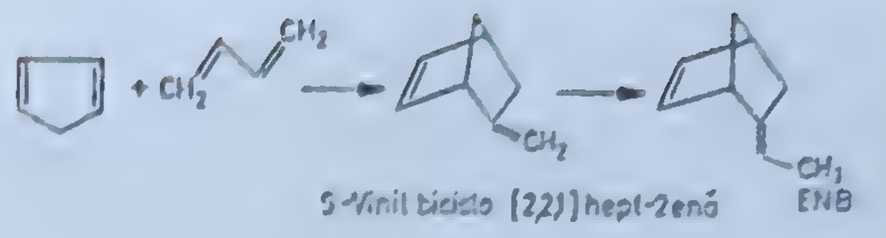
Valorile deplasărilor chimice (δ) ale acestor semnale sînt puternic dependente de natura substituenţilor, de exemplu:

în $CH_3^A-CH^B(CH_2OH)-CH_2$ $\delta_H A = 0,9$ ppm şi $\delta_H B = 1,8$ ppm;

în $CH_3^A-CH^B(NO_2)-CH_2$ $\delta_H A = 1,53$ ppm şi $\delta_H B = 4,44$ ppm,

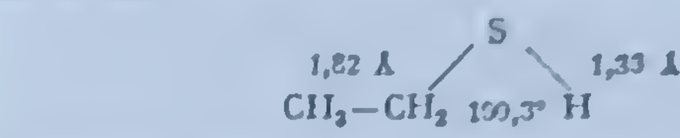
în $CH_3^A-CH^B=O$ $\delta_H A = 2,20$ ppm şi $\delta_H B = 9,80$ ppm.

ETILIDEN-NORBORNENĂ (ENB), 5-vinil biciclo-[2.2.1] hept-2-enă, intermediar şi monomer de polimerizare biciclic; este un lichid limpede cu masa mol. 120,2, densitatea la 20°C 0,8943 g/cm³, punct de fierbere la 760 mmHg 147,6°C, indice de refracţie la 20°C 1,4909, puţin solubil în apă (0,01 %gr.), solubil în hidrocarburi. *ENB* conţine două duble legături, fiecare din ele cu reactivitate diferită. Astfel, este posibil să reacţioneze una din dublele legături, rămînînd cealaltă dublă legătură pentru reacţii ulterioare. Această comportare a *ENB* este utilizată în obţinerea cauciucului terpolimer etilenă-propilenă. Dubla legătură norbornenică copolimerizează cu etena şi propena obţinîndu-se terpolimerul etilenă-propilenă (EPDM), în care dubla legătură etilidenică din *ENB* rămîne ca nesaturare reziduală. Legătura etilidenică este în continuare utilizată pentru vulcanizarea cauciucului EPDM crud cu agenţi de vulcanizare pe bază de sulf. *ENB* se poate sintetiza în două etape: mai întîi o reacţie Diels-Alder a ciclopentadienei cu butadienă, cînd se obţine 5-vinil-biciclo-2.2.1-hept-2-enă,



urmată apoi de izomerizarea dublei legături marginale, cu formarea *ENB*.

ETILMERCAPTAN, C_2H_5SH, tiol aciclic saturat derivat de la etan



Proprietăţi fizice

Lichid incolor uşor volatil cu miros dezagreabil; masa mol. 62,13; p.t. −147,89°C; p.f. 37°C; n_D^{20} 1,42554; d_4^{20} 0,81431; pK_a 10,5; solubilitate mică în apă, 1 parte la 100 părţi; formează azeotrop cu hidrocarburile saturate dar nu şi cu benzenul şi toluenul.

Proprietăţi chimice

E. prezintă reacţii caracteristice tiolilor (v. şi *Mercaptani, Tioli*). E. se dizolvă în soluţii de hidroxizi alcalini formînd săruri:

$$C_2H_5SH + OH^- \rightleftharpoons C_2H_5S^- + H_2O$$

Formează săruri cu metalele grele (de unde denumirea de mercaptani):

$$2\,C_2H_5SH + HgO \rightarrow (C_2H_5S)_2Hg + H_2O$$

O reacţie caracteristică ce decurge uşor este cuplarea oxidativă la disulfuri. Reacţia are loc cu oxigen molecular la temperaturi scăzute în soluţii alcaline şi este catalizată de metale (în special ioni de fier şi cupru), chelaţi metalici şi amine:

$$2\,C_2H_5SH + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + H_2O$$

E. se adiţionează la olefine cu formare de tioeteri. În condiţii în care se generează radicali liberi (peroxizi, izonitril, radiaţii ultraviolete), rezultă un aduct printr-o reacţie anti-Markovnikov:

$$(C_2H_5SH \rightarrow C_2H_5S\cdot) + CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_2SC_2H_5$$

$$CH_3\dot{C}HCH_2SC_2H_5 + C_2H_5SH \rightarrow CH_3CH_2CH_2SC_2H_5 + C_2H_5S\cdot$$

Se adiţionează la acetilenă în condiţii care generează radicali liberi. În reacţia cu alchilacetilenele formează în general monoaducţi. Astfel, prin adiţia e. la propină în prezenţă de azoizobutironitril ca iniţiator, se formează 1-etiltiopropenă (*cis* şi *trans*) şi 1,2-bis(etiltio)propanul:

$$C_2H_5SH + CH_3-C\equiv CH \rightarrow CH_3CH=CHSC_2H_5 \qquad (a)$$

$$CH_3CH=CHSC_2H_5 + CH_3CH_2SH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH(SC_2H_5)-CH_2-SC_2H_5 \qquad (b)$$

Adiţia e. la etoxiacetilenă conduce la un amestec de monoaducţi *cis* şi *trans*:

$$C_2H_5SH + HC\equiv COC_2H_5 \rightarrow C_2H_5SOCH=CHOC_2H_5$$

Adiția e. la etiltioacetilenă decurge printr-o transadiție stereospecifică, formînd un *cis* aduct :

$$C_2H_5SH + CH \equiv C-SC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5S \\ H \end{matrix} \!\!>\!\! C = C <\!\!\! \begin{matrix} SC_2H_5 \\ H \end{matrix}$$

Adiția e. la 2-butenă dă atît monoaduct, cît și diaduct, cu bune randamente. Adăugarea unui exces de e. la 1,4-diacetoxi-2-butenă dă diaduct vicinal. Adiția la esterul metilic al acidului acetilendicarboxilic formează numai monoaduct.

Istoric

E. a fost obținut pentru prima dată de Zeise în 1834, fiind primul membru al mercaptanilor care a fost izolat și caracterizat.

Metode de obținere

E. se poate obține din :

a) halogenuri de etil și sulfuri acide

$$C_2H_5X + NaSH \rightarrow C_2H_5SH + NaX \quad (X = Cl, Br, I)$$

b) halogenuri de etil și tritiocarbamați

$$C_2H_5Br + NaS-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa \rightarrow C_2H_5S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa$$

$$2\,C_2H_5S\overset{\overset{S}{\|}}{C}SNa \xrightarrow[-Na^+]{H^+} C_2H_5S\overset{\overset{S}{\|}}{C}SH + C_2H_5SH + CS_2$$

c) halogenuri de etil și tiouree

$$C_2H_5X + H_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2 \rightarrow H_2N-\overset{\overset{SC_2H_5}{|}}{C}=\overset{+}{N}H_2\ X^- \xrightarrow{NaOH}$$

sare de *S*-alchil izotiouroniu

$$\rightarrow H_2N-\overset{\overset{SC_2H_5}{|}}{C}=NH \rightarrow C_2H_5SH + H_2N-C\equiv N$$

S-alchilizotiouree — cianamidă

d) alcool etilic și hidrogen sulfurat

$$C_2H_5OH + H_2S \xrightarrow[400°C]{cat.} C_2H_5SH + H_2O$$

Procesele industriale de fabricare a e. utilizează reacția catalitică a etenei sau a etanolului cu hidrogen sulfurat :

$$CH_2 = CH_2 + H_2S \rightarrow CH_3-CH_2-SH$$

$$CH_3CH_2OH + H_2S \rightarrow CH_3CH_2-SH + H_2O$$

Procesul care utilizează etena ca materie primă necesită catalizatori pretențioși cu componenți de metale platinice sau wolfram și hidrogen sulfurat de puritate ridicată în raport de 9 : 1 față de etilenă, temperatura de 320°C. Conversia etenei este de 85% iar selectivitatea de 98%. *Procesul care utilizează etanolul* folosește catalizator pe bază de oxid de aluminiu, temperaturi de 350—370°C, un raport etanol/hidrogen sulfurat 4 :1. La o conversie a etanolului de 99%, selectivitatea este de 78%. Produsele secundare formate sînt etena, dietileterul, dietilsulfura, tiocompuși cu masa mol. mai ridicată. Reacția exotermă de sinteză se conduce într-un reactor izoterm sau adiabat — izoterm. De mare importanță în instalație o au măsurile de evitare a formării criohidraților hidrogen sulfurat-apă, produse solide care înfundă traseele necesitînd opriri și dezghețări ale instalației. Hidrogenul sulfurat nereacționat se recirculă în instalație, o parte se purjează pentru a menține un nivel coborît al produselor secundare. Un flux tehnologic al fabricației este redat în *fig. 1.*

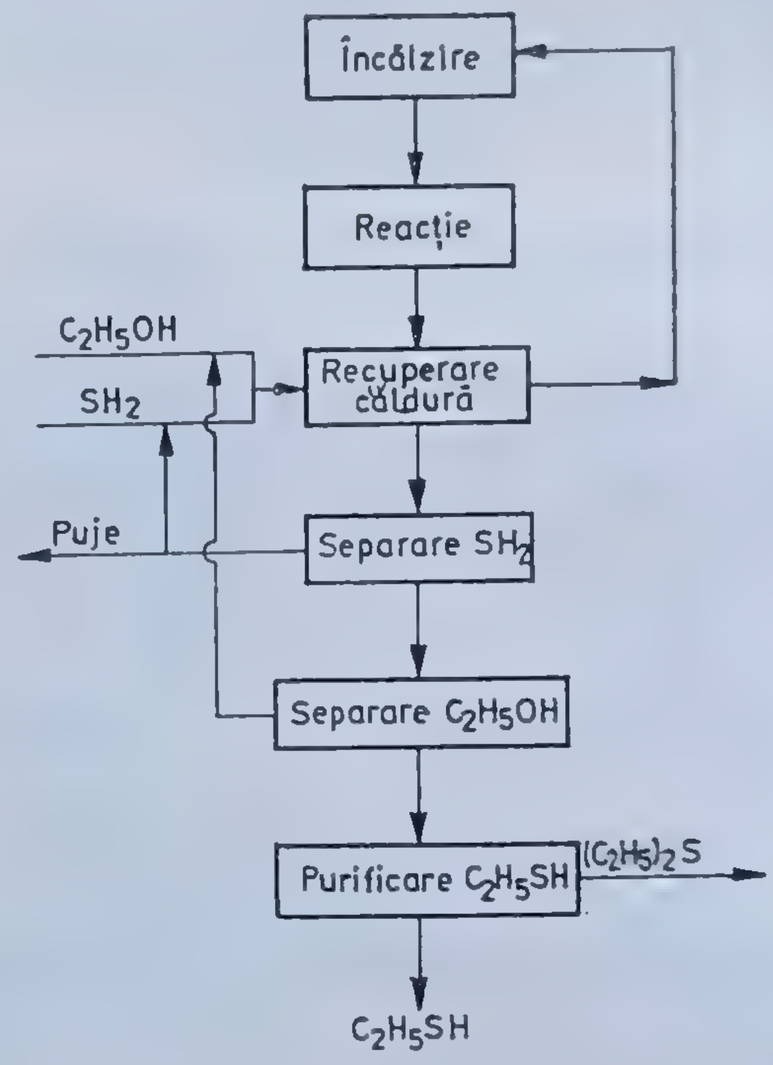


Fig. 1.

Utilizări

E. se utilizează ca intermediar la fabricarea de insecticide, acaricide, erbicide și defoliante. Se folosește de asemenea la obținerea unor medicamente sedative și anticonvulsive. Servește la prepararea 2,2-bis(etilsulfonil)propanului, „sulfonal".

Toxicitate

E. are un miros dezagreabil. În concentrații mai mari de 2000 ppm atacă centrii respiratori, producînd tulburări ale circulației sîngelui și ale respirației. Are acțiune tuberculostatică destul de puternică, însă produșii de degradare în organism au mirosuri foarte greu de suportat.

ETINĂ v. ACETILENĂ

ETINILARE, reacție de introducere a unui rest acetilenic, $-C\equiv CH$, în molecula unei substanțe organice. Alături de carbonilare, vinilare și ciclizare, este una dintre cele patru reacții principale ale acetilenei, studiate și sistematizate de W. Reppe (după 1940). Termenul se utilizează uneori, prin extensie, și pentru procesele în care grupa etinil este grefată prin condensarea unui intermediar reactiv (de exemplu, un derivat halogenat) cu o acetilură (de preferință de litiu) sau un derivat organomagnezian al acetilenei :

$$R-X + MC\equiv CH \rightarrow R-C\equiv CH + MX$$

Au fost găsite, de asemenea, condiţii în care un mol de acetilenă se condensează cu un mol de metilolamină, reacţie ce conduce la propargilamine :

$$R^1R^2N-CH_2OH + HC\equiv CH \xrightarrow[Cu_2C_2]{25^\circ C} R^1R^2N-CH_2-C\equiv CH$$

sau doi moli de acetilenă reacţionează cu un mol de amină secundară după schema e. (combinată cu cea a autocondensării) şi nu după tipul vinilării, reacţie ce ar fi fost de aşteptat pentru aceşti compuşi cu hidrogen mobil :

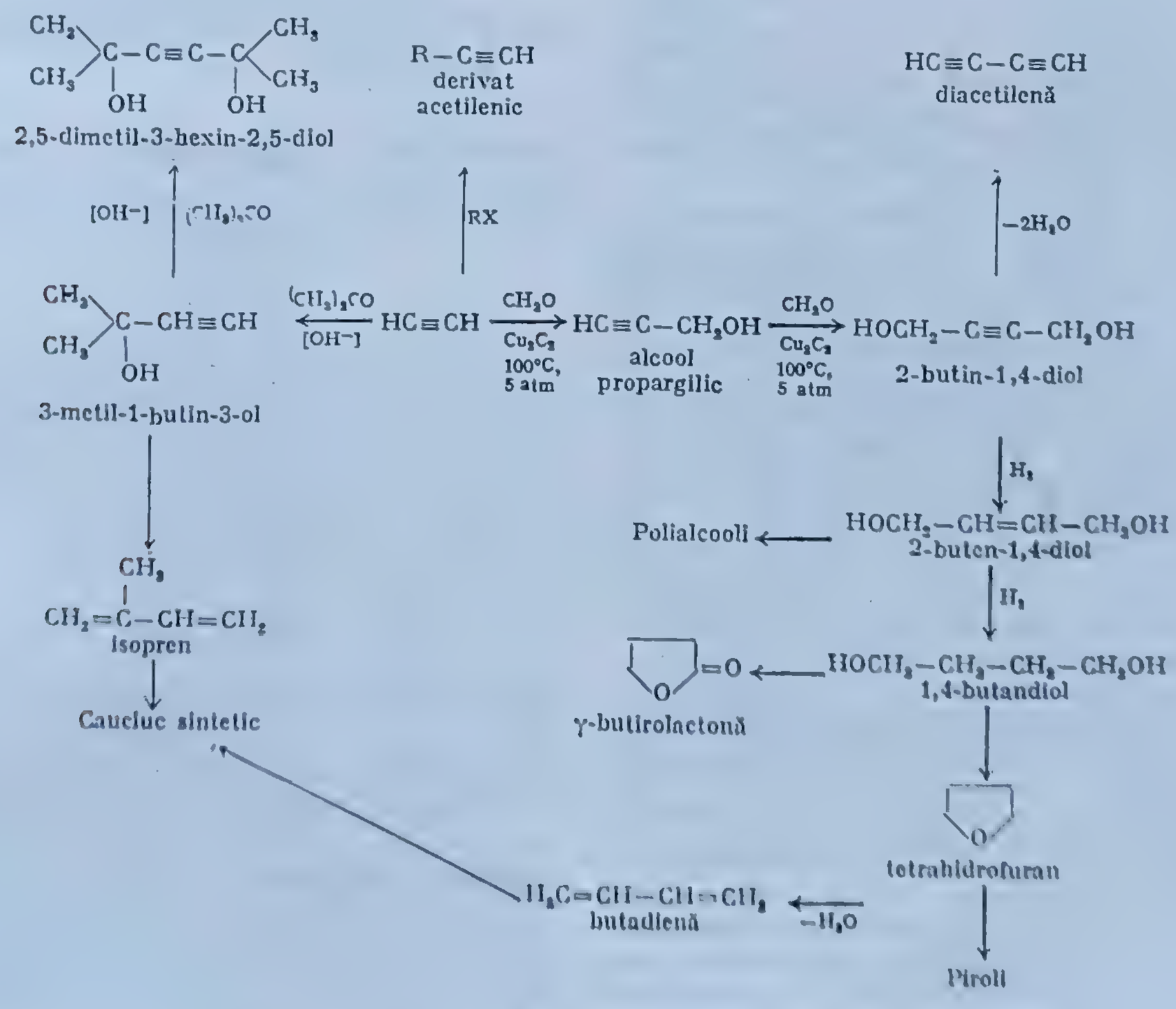
$$R^1R^2NH + 2HC\equiv CH \xrightarrow[Cu_2C_2]{} R^1R^2NCH-C\equiv CH \quad (CH_3)$$

În accepţiunea sa consacrată, e. constă în adiţia acetilenei la un compus carbonilic cu formarea unui derivat al alcoolului propargilic, sau (prin reacţia cu doi moli de aldehidă sau cetonă) al 2-butin-1,4-diolului :

$$R^1R^2C=O + HC\equiv CH \rightarrow R^1R^2C(OH)-C\equiv CH \xrightarrow{+R^1R^2C=O} R^1R^2C(OH)-C\equiv C-CR^1R^2(OH)$$

Schema 1 redă cele mai importante modalităţi de concretizare a reacţiei de e.; cele care implică participarea compuşilor carbonilici au fost ilustrate prin cazurile particulare ale acetonei şi formaldehidei, cunoscute pentru importanţa lor la nivel industrial, demonstrată şi de căile de sinteză pe care se deschid. Caracteristica esenţială a reacţiei de e. constă în faptul că gruparea $-C\equiv C-$ se regăseşte intactă în produsul de reacţie, spre deosebire de celelalte sinteze cu participarea acetilenei. E. cetonelor, studiată de A.E. Faworski, se realizează în mediu de solvent organic sau amoniac lichid în prezenţă de catalizatori bazici (KOH, $NaNH_2$, sau *terţ*-butoxid de potasiu). Metil-butinolul care se obţine de la acetonă este un intermediar preţios în obţinerea de medicamente hipnotice şi tranchilizante, precum şi de izopren; de la etil-metil-cetonă (2-butanonă) se obţine în mod analog un metil-pentinol, utilizat în sinteza vitaminei A, a iononei, feromonilor şi a diferiţi compuşi izoprenoizi. Reacţia de e. a formaldehidei (W. Reppe, 1945) se efectuează la presiuni de 3—5 atm şi temperaturi de cca 100°C în prezenţă de acetilură de cupru depusă pe suporţi. Alcoolul propargilic, produsul condensării echimoleculare, conduce la obţinerea unor inhibitori de coroziune şi la sinteza a numeroase substanţe de uz farmaceutic şi pentru chimizarea agriculturii; 2-butin-1,4-diolul, uşor de obţinut în condiţiile în care formaldehida este în exces, serveşte ca agent de luciu în băile de galvanizare şi ca materie primă pentru sinteza unor substanţe de mare importanţă tehnică (γ-butirolactonă, *N*-metil-pirolidonă etc.).

V. şi *Acetilenă*.



Schema 1

ETIRARE proces fizico-mecanic specific tehnologiilor de fabricare a fibrelor, firelor și foliilor din polimeri sintetici. E. reprezintă operația de întindere, care se aplică fără excepție polimerilor sintetici după filare, pentru anularea stării elastice, stabilizarea structurii și definitivarea caracteristicilor textile. Prin această operație crește rezistența la valoarea potențială a polimerului respectiv, se diminuează și se reglează alungirea în limitele normale pentru prelucrarea textilă. E. se aplică în mai multe variante în funcție de tipul polimerului de bază și de procesul de fabricație, putînd atinge rapoarte de întindere pînă la 1 : 10. În funcție de tipul de fire sau fibre și de procedeul de filare s-au conceput și se utilizează mai multe variante de utilaje care execută această operație și care s-au modernizat continuu. La firele filate din topitură operația de e. se aplică pe mașini speciale, în altă fază a procesului tehnologic, după un interval optim stabilit pentru condiționare. Capacitatea de e. a unui polimer depinde de starea de cristalinitate preliminară, întrucît e. se produce în condiții mai bune în cazul unui polimer mai amorf. Firele sintetice filate din topitură se pretează normal la e. la rece, totuși pentru asigurarea unor condiții mai bune de prelucrare, în special la unele tipuri de fibre cum sînt fibrele poliesterice, se folosește curent e. la cald. Capacitatea de e. crește cu temperatura la care are loc operația. Una dintre caracteristicile importante pentru procesul de e. este temperatura de tranziție de ordinul II, care reprezintă temperatura la care polimerul își schimbă brusc proprietățile, macromolecula devenind mai mobilă. Valoarea temperaturii de tranziție de ordinul II este importantă în procesul de vopsire, de e., de modificare sub acțiuni termice etc. S-a constatat o capacitate mai bună de e. la temperaturi superioare sau aproape egale cu temperatura de tranziție de ordinul II. În cazul poliamidei, această temperatură este relativ joasă (47°C) și de aceea se poate realiza e. la rece, întrucît această temperatură ia naștere chiar în momentul întinderii în firul etirat. În cazul firelor poliesterice temperatura de tranziție de ordinul II este de aproximativ 80°C și este necesară o căldură suplimentară pentru a se putea realiza e.

Operația de e. se efectuează pe utilaje de tipul mașinilor de răsucit cu inele, din industria textilă, completate în principiu cu un dispozitiv de întindere, pentru fiecare loc de lucru, care realizează e. Mașina de e. folosită la firele poliamidice relon este răspîndită curent în fabricile de fire sintetice, are un număr de 160 posturi și funcționează după principiul prezentat schematic în fig. 1. Raportul între viteza rolei de e. și viteza cilindrului debitor reprezintă raportul de e. Raportul de e. este luat în calculul finețiii firului sau fibrei finite. Faza de e. este esențială pentru calitatea producției, întrucît este momentul tehnologic de solicitare maximă. Comportarea corespunzătoare fără ruperi în faza de e. este o măsură a calității firului. În cazul firelor și fibrelor filate din soluție, e. se aplică imediat după filieră în etapa în care cablul filat este plastic datorită conținutului de solvenți, în două trepte în proces continuu, după care urmează spălarea cablului și finisarea. Operația se execută între trei serii de cilindri încălziți cu viteze crescînde pentru valoarea raportului de e. aplicat.

Termoetirarea este aplicată firelor cord și tehnice poliamidice și poliesterice și se mai numește supraetirare. Se aplică la temperaturi de 180—200°C, ceea ce permite rapoarte de e. mari, obținîndu-se rezistențe mari și alungiri reduse necesare acestor sortimente. Utilajele sînt specifice pentru aceste sortimente, prevăzute prin concepție cu zone de termoetirare (vezi *Cord, fire ~*). În ultimul deceniu s-au conceput utilaje care execută faza de e. cuplată în proces continuu cu alte operații pentru economicitate. În țara noastră se aplică procesul de e. pe mașini care execută e.-texturare pentru *fire covor* sau textile (exemplu fig. 3); de asemenea pentru *fire tehnice poliesterice* se aplică filarea — e. pe același utilaj în *proces continuu* (fig. 4) cu eficiență în calitatea produsului finit și a costurilor de fabricație. E. în fabricarea firelor

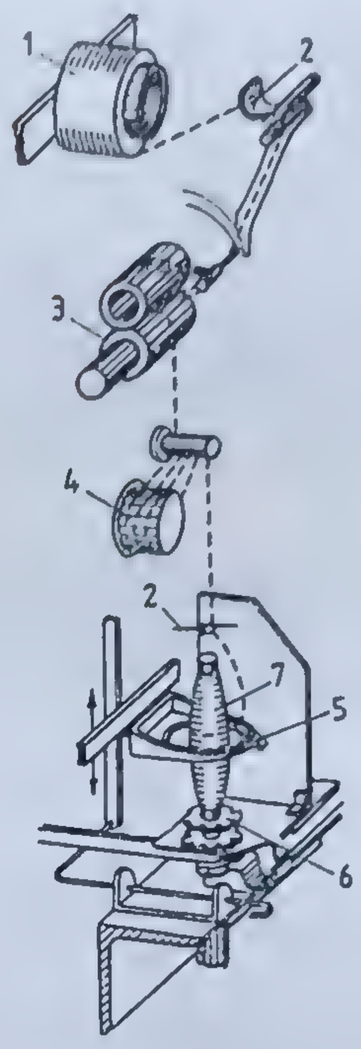


Fig. 1. Schema mașinii de etirat:
1 — bobină de filat sau cops de la mașina de răsucit preliminară; 2 — conducător de fir; 3 — valț de alimentare; 4 — valț de etirat; 5 — cursor; 6 — fus; 7 — cops.

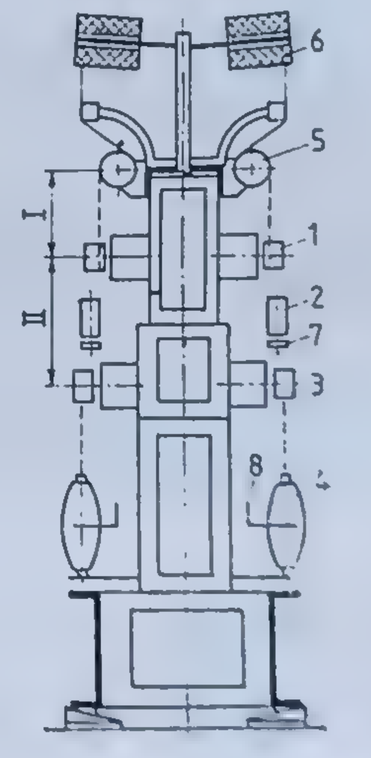


Fig. 2. Schema de principiu a mașinii de etirare la cald pentru fire textile PET:
1 — galet mare; 2 — corp de încălzire; 3 — galet în trepte; 4 — cops înfășurat; 5 — role de alimentare; 6 — bobine fir filatură; 7 — știf de etirare încălzit; 8 — inel.

poliesterice tip lînă și bumbac se aplică după filare și condiționarea produsului filat pe o linie separată care cuprinde toată succesiunea de faze pînă la obținerea fibrei finite. Microcablurile de la filatură colectate în căni speciale sînt preluate pe linia de e. și aranjate în serie pentru desfășurarea și formarea unui cablu unitar corespunzător cu capacitatea liniei (cca 1 mil denier) cablu format este alimentat prin intermediul unor valțuri de antrenare la 3 grupuri de e. a cîte 7 val-

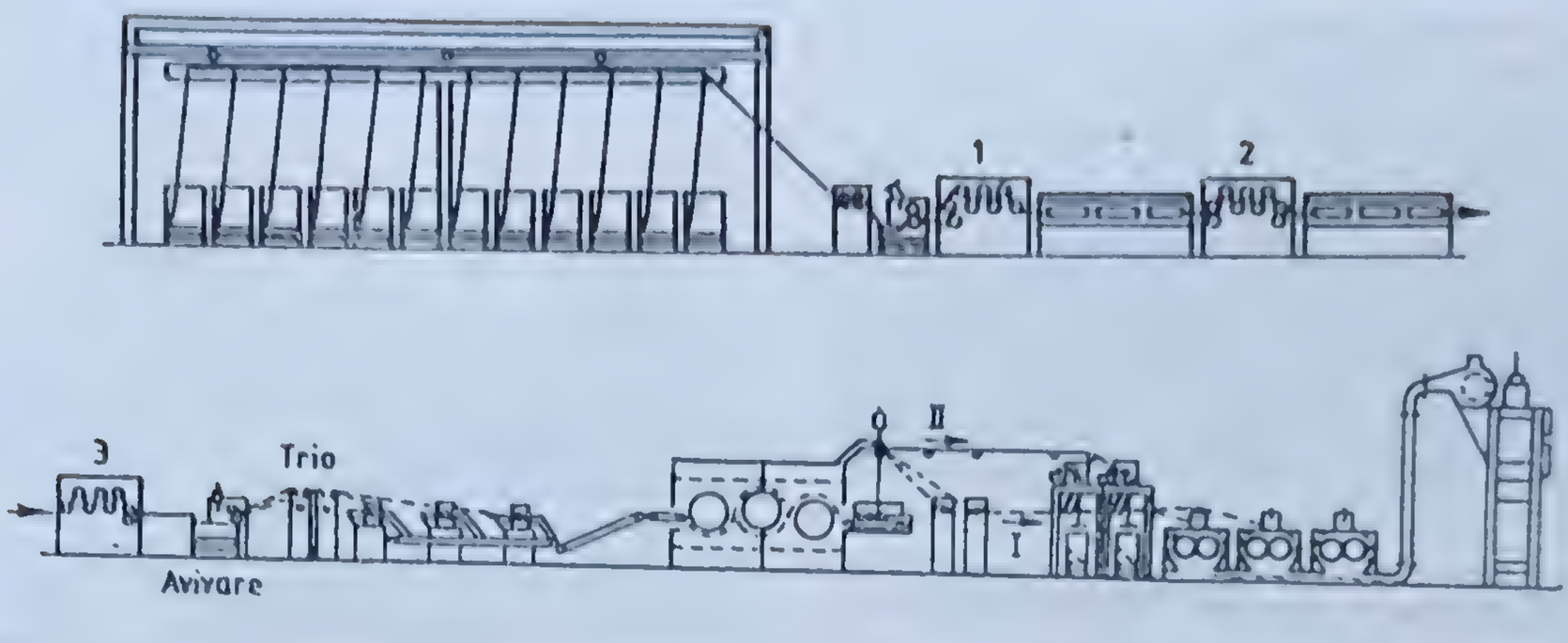


Fig. 3. Linie tehnologică pentru etirare-finisare fibre poliesteri de tip lină (schema de principiu): A — formarea cablului din căni; 1,2,3, — grupuri de etirare septele şi zone de fixare între grupurile de etirare; avivare, fixare-încreţire, tăiere şi balotare.

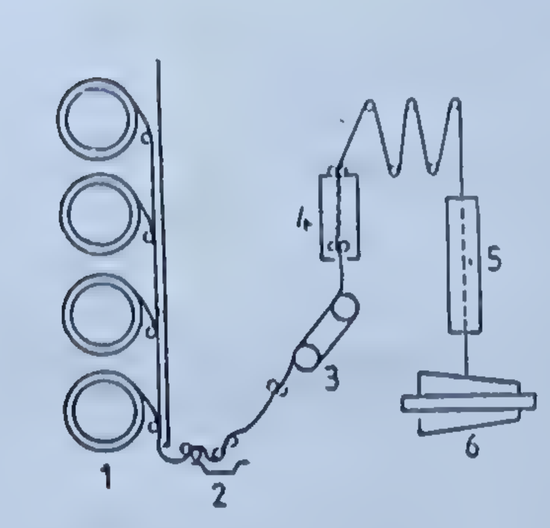


Fig. 4. Schema de principiu a maşinii de etirare-texturare: 1 — gater pentru patru bobine; 2 — role pentru avivare-înaintare; 3 — role de etirare caldă; 4 — cameră de texturare prin comprimare; 5 — cameră de fixare; 6 — broşă de bobinare.

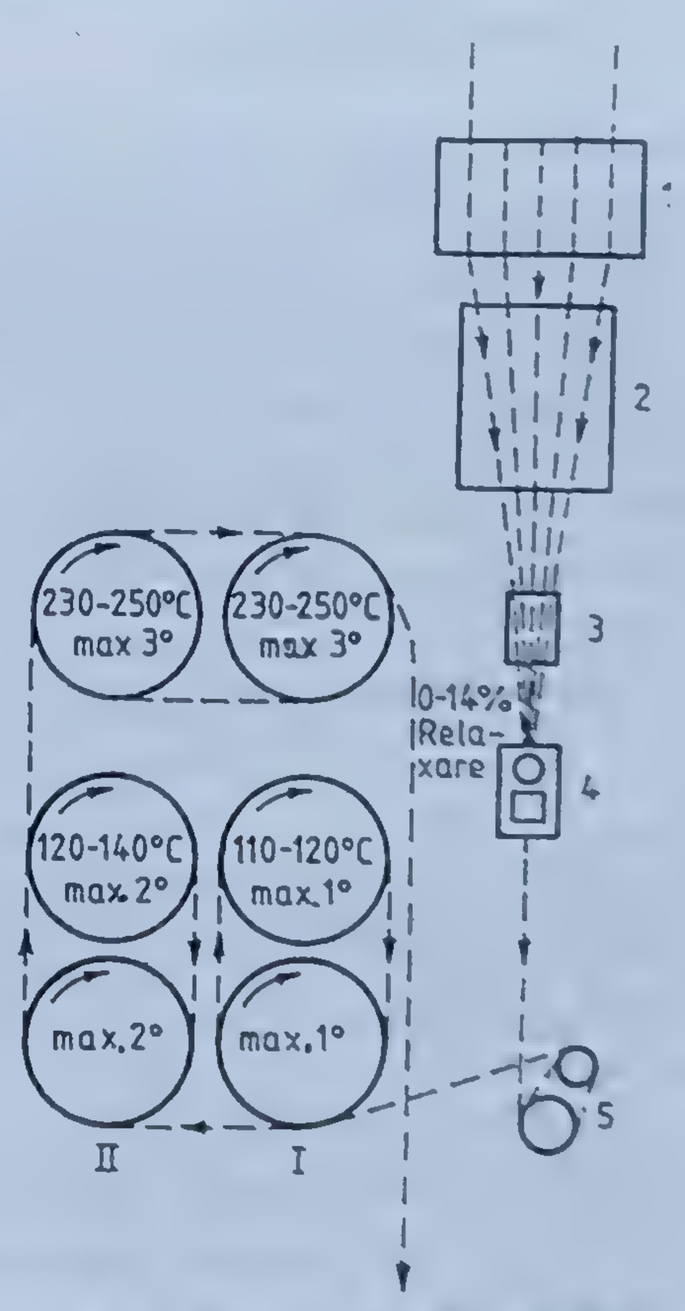
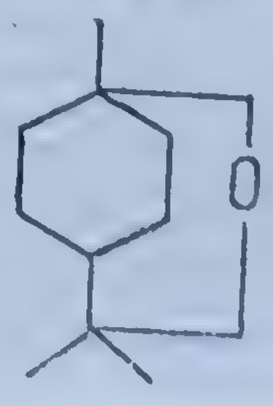


Fig. 5. Schema de principiu a unei părţi de filare (modul) a maşinii de filare-etirare fire tehnice PES.

ţuri (septete) încălzite la 110—120°C care funcţionează cu viteze crescînde după raportul de e. calculat. Între septete cablul este trecut printr-un dispozitiv de vaporizare la 180—190°C. Utilajele mai noi au fost dotate cu grupuri de e. de 9 valţuri (nonete) care asigură o uniformitate mai ridicată a caracteristicilor fizico-mecanice a fibrei finite, prin eliminarea posibilităţilor de alunecare a cablului. Concepţia unei linii de e. completă pentru fibre poliesterice se poate vedea schematic în fig. 5. **E.** biaxială se aplică în cazul obţinerii foliilor din polimeri sintetici în special pentru destinaţii tehnice, care trebuie să asigure caracteristici uniforme mecanice şi electrice în toate direcţiile, şi se mai numeşte şi bietirare. O linie pentru folii bietirate este construită dintr-o suită de valţuri încălzite cu viteze crescătoare care execută întinderea treptată în ambele sensuri. Procedeul este aplicat cu rezultate excepţionale pentru fabricarea foliilor din polietilen tereftalat pentru industria electrotehnică. În RSR se produc la Combinatul de fibre sintetice Iaşi unde este prevăzută şi dublarea capacităţii. În mod similar prezintă interes pentru tehnica modernă foliile bietirate din polipropilenă.

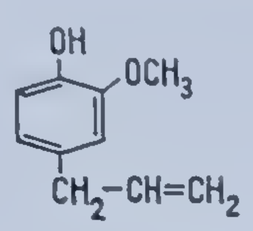
ETOXILARE, reacţie de introducere a grupei etoxi, $-OC_2H_5$, în molecula unui compus organic sau organometalic. Se realizează fie prin alchilarea unei grupări hidroxilice de alcool sau fenol (cu o halogenură sau un sulfat de etil, cel mai adesea), fie prin reacţia unui intermediar reactiv (halogen derivat etc.) cu un etoxid. Prin extensie, termenul se aplică uneori, impropriu, reacţiei de introducere a grupării $-O-CH_2-CH_2-$ prin reacţia cu etilenoxid.

EUCALIPTOL (1,8-epoxi-*p*-mentan), $C_{10}H_{18}O$, masa mol. 154,25, p.t. 1,5°C, ulei cu miros de camfor, principal constituent



al uleiului de eucalipt comercial ; se găseşte de asemenea în lavandă (*Lavendula officinalis*), în uleiul de pelin (*Artemisia cine*) şi în alte uleiuri vegetale. Formează compuşi de adiţie cu acidul fosforic (p.t. 85°C), cu rezorcina şi cu alţi fenoli. Se cunosc şi izomeri cu alte moduri de legare a ciclului cu oxigen. E. este foarte stabil ; încălzit cu H_2SO_4 dil. trece în terpin hidrat. Se formează prin deshidratarea *cis*-terpinului, al cărui eter intern este, alături de alţi produşi de eterificare sau de deshidratare cu formare de duble legături. Amestecul cunoscut drept „terpinolen", rezultat ca produs secundar la fabricarea uleiului de pin sintetic şi a terpinolului pentru parfumerie, conţine 25% e., alături de izomerul 1,4-cineol (40%) şi cîteva hidrocarburi. Se utilizează în medicină şi parfumerie.

EUGENOL (3-metoxi-4-hidroxi-alilbenzen, 2-metoxi-4-alilfenol), $C_{10}H_{12}O_2$, masa mol. 164,20, ulei p.f. 254°C, se colo-



rează în brun la aer, solubil în etanol, eter, acid acetic şi alcalii concentrate. Constituent principal al uleiurilor de cuişoare, este prezent în scorţişoară şi în multe uleiuri esenţiale. Oxidarea cu $KMnO_4$ în mediu alcalin conduce la vanilină, fierberea cu KOH îl transformă în *izo*-eugenol (compus izomer, cu gruparea propenil în loc de alil). Se izolează din uleiul de cuişoare prin tratare cu alcalii. Utilizat drept anestezic în stomatologie, component al unor parfumuri.

EUROPIU, Eu, element chimic cu caracter metalic din grupa lantanoidelor, *Z* 63, *A* 151,96, structura stratului electronic exterior $4f^76s^2$, starea de oxidare (III), mai rar (II). A fost identificat de W. Crookes (1889) şi izolat de E. Demarçay (1896). Numele i s-a dat în legătură cu continentul Europa. Se găseşte răspîndit în natură $2 \cdot 10^{-5}$%, sub forma a doi izotopi stabili, ^{151}Eu (49%) şi ^{153}Eu (51%). Pe cale artificială au fost sintetizaţi 5 izotopi radioactivi : ^{152}Eu ($T = 5$a), ^{154}Eu($T = 22$ a, β^-, γ) ; ^{155}Eu ($T = 2 \ldots 3$a, β^-, γ) ; ^{156}Eu(T = 15,4d, β^-, γ) şi ^{157}Eu($T = 15,4$h, β^-, γ). E. are volumul atomic 28,97, raza ionică 2,042 Å, *d* 5,24, p.t. 826°C, p.f. 1439°C, energia de ionizare : (I) 5,67 eV şi (II) 11,4 eV, momentul magnetic 3,54 μB ; ionul Eu^{3+} este colorat în roz deschis. Pulbere de culoare cenuşiu-închisă, cristalizată în reţele cubice centrate intern, cu caracter foarte puternic electropozitiv. Dintre combinaţiile sale în starea de oxidare (III), cele mai importante sînt :

— *Oxidul*, Eu_2O_3, masa mol. 382,40, pudră roz pal, *d* 7,42, dimorfă : cubică sau pseudo-trigonală, infuzibilă, insolubilă în apă ($1,28 \cdot 10^{-5}$ mol. g/l la 29°C), greu solubilă în acizi minerali. Se prepară prin calcinarea oxalatului sau azotatului de e. la 1600°C.

— *Clorura*, $EuCl_3$, masa mol. 258,37, ace fine galbene, p.t. 623°C, insolubilă în apă, solubilă în acizi tari, rapid la cald. Hidrogenul o reduce la cald la $EuCl_2$, iar în aer uscat la 630°C trece în oxiclorură EuOCl. Se obţine prin tratarea oxidului cu acid clorhidric şi uscare la 100°C. Soluţiile sale sînt incolore şi neutre.

— *Sulfatul*, $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$, masa mol. 736,31, pulbere roz-palidă sau cristale roz-palide, *d* 7,42, prin încălzire la 375°C trece în sulfat anhidru, iar la 1600°C se transformă în oxid, Eu_2O_3. Se prepară prin tratarea oxidului cu acid sulfuric. Se mai cunosc şi alte combinaţii cum sînt : *azotatul* $Eu_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; *carbonatul*, $Eu_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$; *acetatul* $Eu(CH_3COO)_3 \cdot 4\,H_2O$; *oxalatul* $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ etc. În măsură mai mică, e. formează şi compuşi în starea de oxidare (II), dintre care menţionăm :

— *Diclorura de* e., $EuCl_2$, pudră albă, amorfă. În soluţii apoase diluate este stabilă la rece şi nu descompune apa cu degajare de hidrogen, putîndu-se conserva. În apă dă o uşoară opalescenţă din cauza formării oxiclorurii prin hidroliză. Se obţine prin reducerea $EuCl_3$ cu hidrogen molecular la 270—275°C.

EUTECTIC, structură caracterizată prin solidificarea (cristalizarea) concomitentă a două componente (A şi B) sub forma unui amestec mecanic în care acestea sînt repartizate uniform între ele. Pe diagrama de faze a unui astfel de amestec, punctul figurativ al e. este singurul punct în care pot coexista în echilibru trei faze : A, B şi lichid, căruia îi corespunde un singur punct critic de solidificare (cristalizare), denumit punct sau temperatură e.

— *Aliajele cu eutectic.* Aliajele constituite din două metale solubile în orice proporţie în stare lichidă, dar complet insolubile în stare solidă, cum sînt cele de Pb—Sb, prezintă o diagramă de echilibru cu e. (fig. 1). Se observă că, dintre

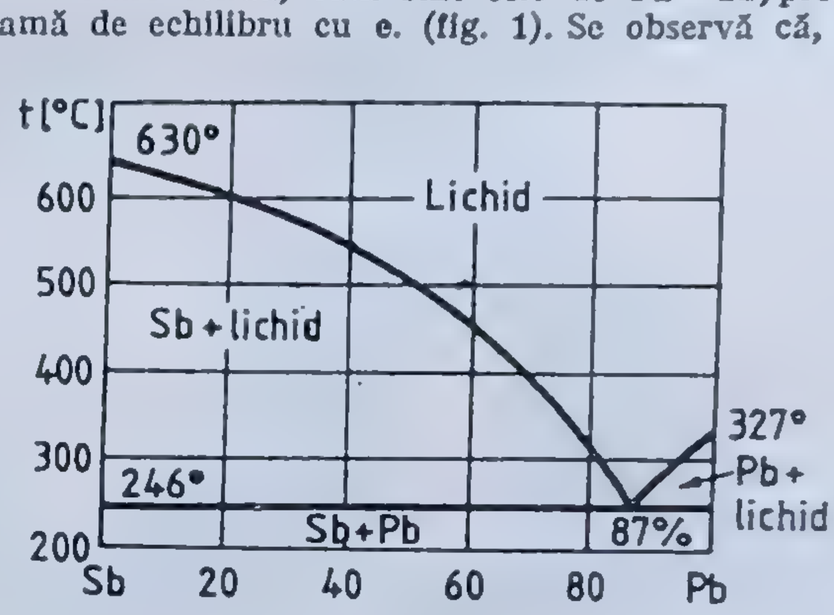


Fig. 1. Diagrama de echilibru a aliajului cu eutectic Pb-Sb.

toate aliajele posibile din sistemul Pb—Sb, e. format din 13% Pb + 87% Sb este aliajul cu cel mai scăzut punct de topire (p.t. 243°C), inclusiv faţă de componentele sale (Pb şi Sb) în stare pură.

— *Sărurile care cristalizează în stare anhidră* prezintă de asemenea o diagramă de solubilitate cu e. (fig. 2). Pe diagramă,

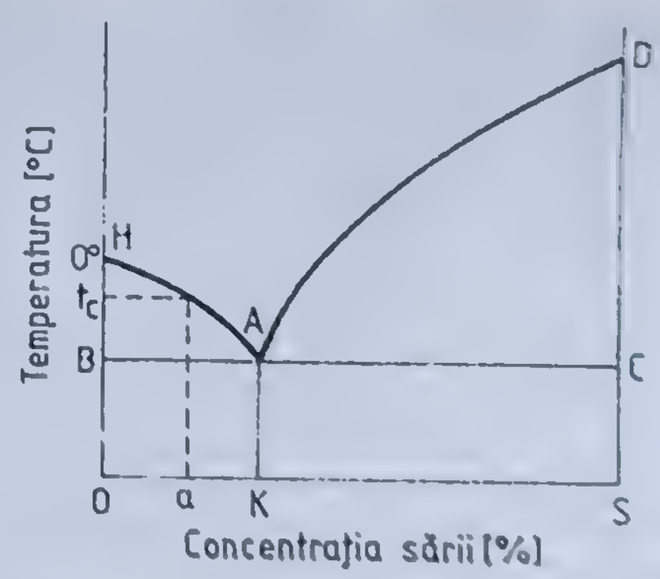
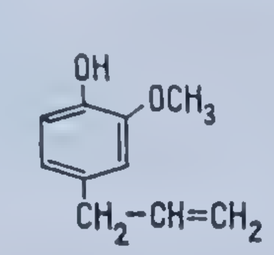


Fig. 2. Diagrama de solubilitate a sărurilor care cristalizează în formă anhidră.

punctul H corespunde îngheţării sau topirii apei distilate (0°C la concentraţia soluţiei sării 0%), iar punctul D corespunde temperaturii de cristalizare (topire) a sării pure (concentraţia sării 100%). Curba HA — curba de echilibru — gheaţă, reprezintă locul geometric al punctelor figurative ale soluţiilor saturate pe gheaţă, iar curba AD — curba soluţie — sare, reprezintă locul geometric al punctelor figurative ale soluţiilor saturate cu sare. Punctul e. (punct criohidric), corespunde

al uleiului de eucalipt comercial; se găseşte de asemenea în lavandă (*Lavendula officinalis*), în uleiul de pelin (*Artemisia cine*) şi în alte uleiuri vegetale. Formează compuşi de adiţie cu acidul fosforic (p.t. 85°C), cu rezorcina şi cu alţi fenoli. Se cunosc şi izomeri cu alte moduri de legare a ciclului cu oxigen. E. este foarte stabil; încălzit cu H_2SO_4 dil. trece în terpin hidrat. Se formează prin deshidratarea *cis*-terpinului, al cărui eter intern este, alături de alţi produşi de eterificare sau de deshidratare cu formare de duble legături. Amestecul cunoscut drept „terpinolen", rezultat ca produs secundar la fabricarea uleiului de pin sintetic şi a terpinolului pentru parfumerie, conţine 25% e., alături de izomerul 1,4-cineol (40%) şi cîteva hidrocarburi. Se utilizează în medicină şi parfumerie.

EUGENOL (3-metoxi-4-hidroxi-alilbenzen, 2-metoxi-4-alilfenol), $C_{10}H_{12}O_2$, masa mol. 164,20, ulei p.f. 254°C, se colorează în brun la aer, solubil în etanol, eter, acid acetic şi alcalii concentrate. Constituent principal al uleiurilor de cuişoare, este prezent în scorţişoară şi în multe uleiuri esenţiale. Oxidarea cu $KMnO_4$ în mediu alcalin conduce la vanilină, fierberea cu KOH îl transformă în *izo*-eugenol (compus izomer, cu gruparea propenil în loc de alil). Se izolează din uleiul de cuişoare prin tratare cu alcalii. Utilizat drept anestezic în stomatologie, component al unor parfumuri.



EUROPIU, Eu, element chimic cu caracter metalic din grupa lantanoidelor, *Z* 63, *A* 151,96, structura stratului electronic exterior $4f^76s^2$, starea de oxidare (III), mai rar (II). A fost identificat de W. Crookes (1889) şi izolat de E. Demarçay (1896). Numele i s-a dat în legătură cu continentul Europa. Se găseşte răspîndit în natură $2 \cdot 10^{-5}$%, sub forma a doi izotopi stabili, ^{151}Eu (49%) şi ^{153}Eu (51%). Pe cale artificială au fost sintetizaţi 5 izotopi radioactivi: ^{152}Eu ($T = 5a$), ^{154}Eu($T = 22$ a, β^-, γ); ^{155}Eu ($T = 2...3a$, β^-, γ); ^{156}Eu($T = 15{,}4d$, β^-, γ) şi ^{157}Eu($T = 15{,}4h$, β^-, γ). E. are volumul atomic 28,97, raza ionică 2,042 Å, *d* 5,24, p.t. 826°C, p.f. 1439°C, energia de ionizare: (I) 5,67 eV şi (II) 11,4 eV, momentul magnetic 3,54 μB; ionul Eu^{3+} este colorat în roz deschis. Pulbere de culoare cenuşiu-închisă, cristalizată în reţele cubice centrate intern, cu caracter foarte puternic electropozitiv. Dintre combinaţiile sale în starea de oxidare (III), cele mai importante sînt:

— *Oxidul*, Eu_2O_3, masa mol. 382,40, pudră roz pal, *d* 7,42, dimorfă: cubică sau pseudo-trigonală, infuzibilă, insolubilă în apă ($1{,}28 \cdot 10^{-5}$ mol. g/l la 29°C), greu solubilă în acizi minerali. Se prepară prin calcinarea oxalatului sau azotatului de e. la 1600°C.

— *Clorura*, $EuCl_2$, masa mol. 258,37, ace fine galbene, p.t. 623°C, insolubilă în apă, solubilă în acizi tari, rapid la cald. Hidrogenul o reduce la cald la $EuCl_2$, iar în aer uscat la 630°C trece în oxiclorură EuOCl. Se obţine prin tratarea oxidului cu acid clorhidric şi uscare la 100°C. Soluţiile sale sînt incolore şi neutre.

— *Sulfatul*, $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$, masa mol. 736,31, pulbere roz-palidă sau cristale roz-palide, *d* 7,42, prin încălzire la 375°C trece în sulfat anhidru, iar la 1000°C se transformă în oxid, Eu_2O_3. Se prepară prin tratarea oxidului cu acid sulfuric. Se mai cunosc şi alte combinaţii cum sînt: *azotatul* $Eu_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; *carbonatul*, $Eu_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$; *acetatul* $Eu(CH_3COO)_3 \cdot 4\,H_2O$; *oxalatul* $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ etc. În măsură mai mică, e. formează şi compuşi în starea de oxidare (II), dintre care menţionăm:

— *Diclorura de* e., $EuCl_2$, pudră albă, amorfă. În soluţii apoase diluate este stabilă la rece şi nu descompune apa cu degajare de hidrogen, putîndu-se conserva. În apă dă o uşoară opalescenţă din cauza formării oxiclorurii prin hidroliză. Se obţine prin reducerea $EuCl_3$ cu hidrogen molecular la 270—275°C.

EUTECTIC, structură caracterizată prin solidificarea (cristalizarea) concomitentă a două componente (A şi B) sub forma unui amestec mecanic în care acestea sînt repartizate uniform între ele. Pe diagrama de faze a unui astfel de amestec, punctul figurativ al e. este singurul punct în care pot coexista în echilibru trei faze: A, B şi lichid, căruia îi corespunde un singur punct critic de solidificare (cristalizare), denumit punct sau temperatură e.

— *Aliajele cu eutectic.* Aliajele constituite din două metale solubile în orice proporţie în stare lichidă, dar complet insolubile în stare solidă, cum sînt cele de Pb—Sb, prezintă o diagramă de echilibru cu e. (fig. 1). Se observă că, dintre

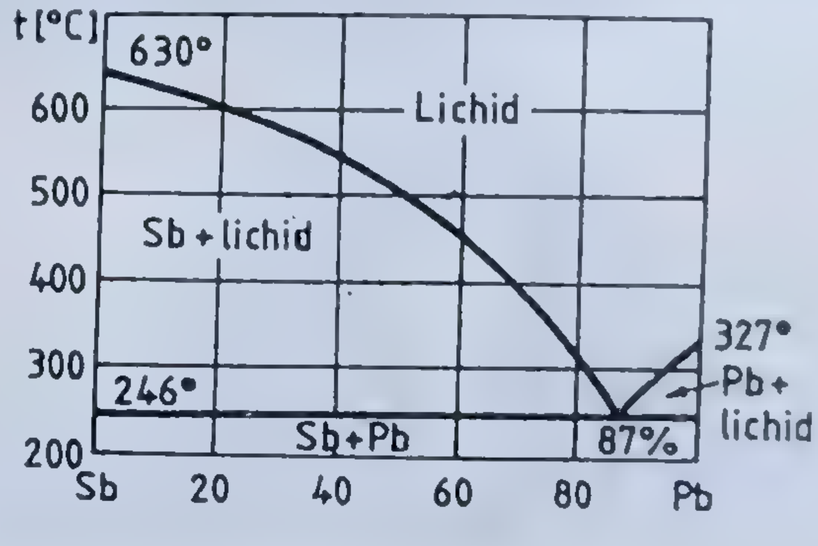


Fig. 1. Diagrama de echilibru a aliajului cu eutectic Pb-Sb.

toate aliajele posibile din sistemul Pb—Sb, e. format din 13% Pb + 87% Sb este aliajul cu cel mai scăzut punct de topire (p.t. 243°C), inclusiv faţă de componentele sale (Pb şi Sb) în stare pură.

— *Sărurile care cristalizează în stare anhidră* prezintă de asemenea o diagramă de solubilitate cu e. (fig. 2). Pe diagramă,

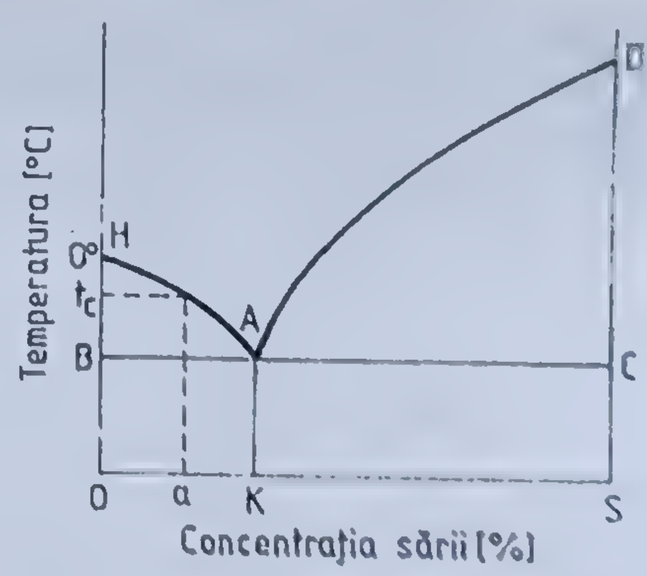
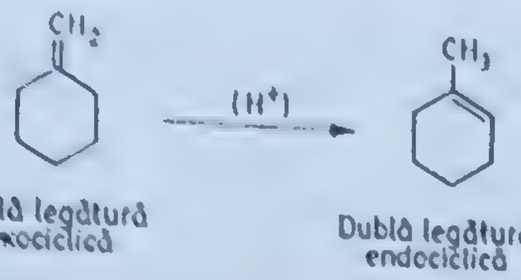


Fig. 2. Diagrama de solubilitate a sărurilor care cristalizează în formă anhidră.

punctul H corespunde îngheţării sau topirii apei distilate (0°C la concentraţia soluţiei sării 0%), iar punctul D corespunde temperaturii de cristalizare (topire) a sării pure (concentraţia sării 100%). Curba HA — curba de echilibru — gheaţă, reprezintă locul geometric al punctelor figurative ale soluţiilor saturate pe gheaţă, iar curba AD — curba soluţie — sare, reprezintă locul geometric al punctelor figurative ale soluţiilor saturate cu sare. Punctul e. (punct criohidric), corespunde

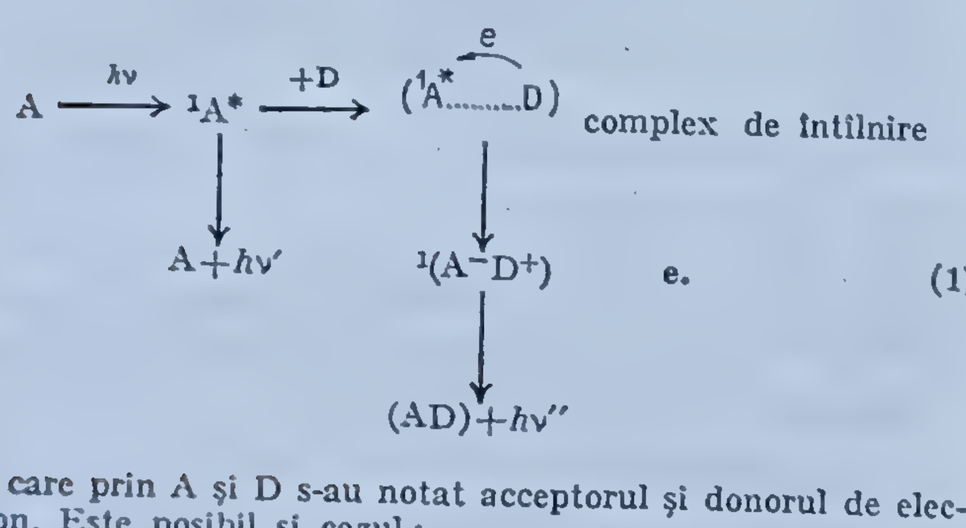


soluției saturate atît cu gheață cît și cu sare. Cînd soluția se va răci pînă la temperatura e. (B), din ea va cristaliza amestecul de gheață și sare numit *amestec eutectic*. La temperatură e. soluția îngheață complet. Un bun exemplu îl constituie sistemul clorură de sodiu—apă. Temperatura e. este de −21,2°C, cînd se separă un amestec complet solidificat compus din 23% NaCl și 77% H_2O.

EVAPORARE v. **VAPORIZARE**

EVOP v. **OPERARE EVOLUTIVĂ**

EXCIPLEX (excimer) com*plex* în stare *exci*tată format din două molecule diferite, respectiv din două molecule identice tip di*mer*, în ambele cazuri una dintre molecule găsindu-se într-o stare excitată electronic iar cealaltă în starea sa fundamentală. Primul e. a fost semnalat de Leonhardt și Weller studiind stingerea fluorescenței moleculei de perilen cu dimetilanilină. Ulterior au fost puși în evidență și la alte hidrocarburi aromatice ca pirenul, antracenul, caronenul în prezență de dietilanilină, 1,4-dicianobenzen etc., în solvenți nepolari. Astfel, molecula de antracen iradiată trece într-o stare excitată de singlet și emite o bandă de fluorescență la $\tilde{\nu}' = 25$ kK, a cărei intensitate scade cu adăugarea aminei în concentrație din ce în ce mai mare. Totodată apare o nouă bandă de fluorescență la $\tilde{\nu}'' < \tilde{\nu}'$, deci către lungimi de undă mai mari, fără structură vibrațională, care trebuie să provină de la o altă specie, e. Weller îi atribuie o structură de complex cu transfer de sarcină (CT) în stare excitată de singlet, conform schemei :



(1)

în care prin A și D s-au notat acceptorul și donorul de electron. Este posibil și cazul :

(2)

La formarea e. urmată de emisia lor, pentru cele două cazuri, trebuie îndeplinite condițiile :

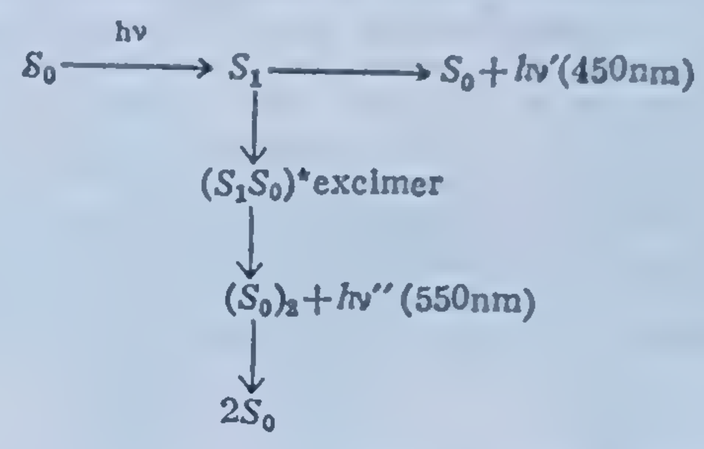
$$(IP)_A - (IP)_D \geqslant 0 \text{ respectiv } (EA)_A - (EA)_D \geqslant 0 \quad (3)$$

IP fiind potențialul de ionizare iar *EA* — afinitatea de electron pentru perechea donor-acceptor.

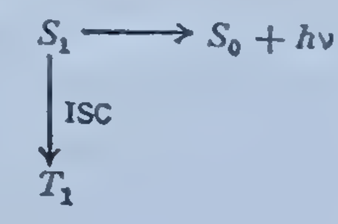
Există și e. în stare excitată de triplet. În solvenți polari are loc stingerea fluorescenței e. odată cu creșterea constantei dielectrice, datorită solvatării care conduce la formarea perechii de ioni solvatați, nefluorescenți :

$$^1(A^-D^+)_s \rightarrow (A_s^- \ldots D_s^+) \rightarrow A_s^- + D_s^+ \quad (4)$$

Experiența a arătat că formarea e. este un fenomen mai frecvent întîlnit decît a excimerilor, deși aceștia din urmă au fost puși în evidență înaintea celorlalți. Förster și Kaspar îl semnalează pentru prima oară în 1954 în cazul pirenului a cărui fluorescență la $\lambda = 450$ nm scade ca intensitate odată cu creșterea concentrației soluției (10^{-6}—10^{-2}M) în toluen. Concomitent apare o nouă bandă de fluorescență fără structură vibrațională la lungimi de undă mai mari, $\lambda = 550$ nm. Schema de reacție propusă de autori :



este modificată ulterior de Parker datorită faptului că timpul de viață al excimerului este mai lung decît al pirenului monomer în starea excitată de singlet S_1 (de aceea fluorescența este o emisie întîrziată de tip *P*, de la piren) și că intensitatea fluorescenței emisă de excimer este proporțională cu patratul intensității absorbite ($I_{excim} \approx I_{abs}^2$). Aceste caracteristici impun un mecanism prin intermediul stării excitate de triplet la care se ajunge printr-o tranziție neradiativă ISC (încrucișare de stări) :



(6)

Odată cu creșterea concentrației pirenului, există o probabilitate mare pentru procesul de anihilare triplet-triplet, un gen de disproporționare energetică care conduce la formarea excimerului :

$$2T_1 \rightarrow (S_1S_0)^* \quad (7)$$

Acest fenomen a mai fost pus în evidență și la alte hidrocarburi aromatice ca naftalina, 9,9'-diantracenul etc. Teoria prevede, în bună concordanță cu experiența, că la excimeri nu trebuie să se observe vreo dependență de polaritatea solventului ; aceasta înseamnă că excimerul nu este caracterizat în mod esențial printr-o interacție de rezonanță între perechea (A^-D^+) și (A^+D^-), în care A = D. El are deci un caracter slab de complex cu transfer de sarcină, energia corespunzătoare unei astfel de interacții fiind desigur depășită de energia de solvatare în solvenții polari.

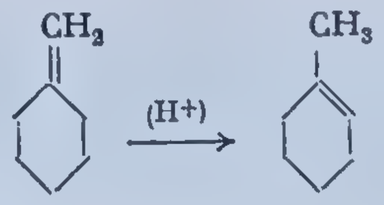
Bibl.: Förster, Th., Kasper, K., *Z. Physik. Chem.*, (NF) **1**, 275 (1954) ; Parker, C. A., Harchard C. G., *Nature*, **190**, 165 (1961) ; Leonhardt H., Weller, A. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **67**, 791 (1963) ; Weller, A. *Nobel Symposion*, **5**, 1967, p. 413 ; Ed. S. Claesson Stockholm ; Iwata, S. Tanaka, J. Nagakura, S, *J. Chem. Phys.* **47**, 2203 (1967) ; Beens, H., Weller, A. în *Molecular Luminescence*, Ed. E. C. Lim, N.Y. 1969, p. 203.

EXERGIE, acea parte din conținutul de energie al unui combustibil care, în ipoteza eliminării pierderilor (de sub-

stanță prin frecare etc.), poate fi valorificată tehnic prin conversie în energie mecanică sau electrică. E. crește cu temperatura la care are loc procesul, dar această creștere de temperatură este limitată de proprietățile materialelor utilizate în conversie. Partea de energie care nu se poate valorifica se numește *anergie*.

EXHAUSTOR, ventilator centrifugal având forma și modul de acționare al acestuia, dar de care se diferențiază prin unele detalii constructive și prin utilizarea lui ca aspirator de gaz.

EXO, prefix de origine greacă, însemnînd *în afară*. În diferențierea stereoizomerilor compușilor policiclici cu punte, izomerul e. are grupa funcțională respectivă orientată spre puntea cu număr mai mic de atomi, ducînd la împiedicare sterică mai mică (v. formulele e. norbornanolului și derivaților lui la *Endo*). Controlul termodinamic în solvolize sau cicloadiții [4+2] duce la formarea izomerilor e. ai derivaților biciclo [2,2,1] heptanici, mai puțin împiedicați steric, în caz că reacțiile decurg reversibil. Alchenele ciclice cu catene laterale pot avea izomeri e.-sau endo-ciclici ai dublei legături. Astfel, metilenciclohexanul (izomerul exociclic) se izomerizează la 1-metilciclohexenă (izomerul endociclic mai stabil) în prezență de catalizatori acizi:



dublă legătură exociclică — dublă legătură endociclică

EXOHORMONI, substanțe cu acțiune biologică specifică analogă hormonilor produși de glandele endocrine ale animalelor superioare prin aceea că au un rol de mediator, amplificînd sau inhibînd anumite procese biochimice, dar, spre deosebire de hormonii obișnuiți, e. sînt secretați de glande exocrine, avînd adesea acțiune asupra altor indivizi din aceeași specie sau din specii înrudite. Cea mai cunoscută clasă de e. o constituie feromonii. V. și *Feromoni*.

EXPANDARE, operație care implică dispersarea unui gaz sub formă de bule într-un material lichid a cărui viscozitate crește treptat pînă la solidificare, obținîndu-se în final un material celular constituit din două faze: o fază gazoasă dispersă și o fază solidă continuă. În timpul procesului de e., datorită dispersării gazului, volumul crește foarte mult, de la cîteva ori pînă la creșteri de 30—100 ori față de volumul de material inițial neexpandat. Materialele celulare obținute în urma procesului de e. pot fi considerate drept materiale compozite la care în locul unui agent de umplutură solid (de ex. fibre de sticlă) se utilizează un agent gazos, cu o greutate foarte redusă, fără rezistență la tracțiune și modul. Celulele din structura celulară a unui material rezultat în urma e. pot fi închise (înconjurate din toate părțile de matricea solidă), deschise (comunicante) sau mixte (conținînd atît celule închise cît și deschise). Proprietățile fizico-mecanice ale unui material celular sînt optime la structuri celulare cu bule uniforme, volum minim și număr maxim. Obținerea structurilor celulare fine și uniforme în procesul de e. este înlesnită de utilizarea agenților de nucleere. Aceștia sînt substanțe gazoase lichide sau solide, inerte din punct de vedere chimic în procesul de e., dar care favorizează formarea bulelor, împiedicînd colapsul cu bulele vecine. Agenții gazoși de nucleere sînt chiar gazele rezultate în procesul de e. în sistemele suprasaturate (autonucleere). Agenții solizi de nucleere trebuie să aibă o finețe mare (diametrul particulelor de ordinul micronilor) și suprafața specifică mare, gazul de e. fiind reținut la suprafața particulei pînă ce materialul se solidifică. Din această categorie fac parte SiO_2 (diametrul *dm* al particulelor = 0,01 μ — 1,5 μ), TiO_2 (*dm* = 0,2 μ), $CaCO_3$, $BaSO_4$, grafitul, alumina hidratată, pămînturi de diatomee, silicat de calciu, pulberi metalice (de ex. aluminiu). Dintre agenții lichizi de nucleere se menționează emulgatorii siliconici, tensidele care stabilizează eficient celulele de gaz în procesul de e. Procedeele de e. cele mai utilizate în practică sînt: includerea unui gaz sub presiune în materialul supus e.; evaporarea unui lichid ușor volatil; utilizarea unor agenți de e. care se descompun termic la produși gazoși; utilizarea umpluturilor poroase; e. *„in situ"* a polimerilor în timpul procesului de sinteză; extragerea cu un solvent adecvat a unor umpluturi solide fin dispersate în polimer; sinterizarea. Cele mai utilizate materiale celulare în practică și de cea mai mare diversitate sînt polimerii expandați urmați de materialele de construcție celulare (betonul celular).

Includerea unui gaz sub presiune într-un polimer topit sau sub formă de latex. Includerea unui gaz sub presiune într-un polimer topit și e. acestuia prin reducerea presiunii sistemului conduce la formarea structurilor celulare. Procedeul este aplicat curent pentru e. unor polimeri ca: policlorura de vinil și polistirenul, utilizînd azotul drept gaz de e. Azotul se dizolvă în polimer la 100—260 kgf/cm², fiind introdus direct în topitura de polimer cu pompe de presiune, atît în mașini de extrudere cît și în cele de injecție. Dispersarea unei faze continue gazoase (aer, azot) într-un latex de cauciuc care conduce la formarea unui sistem coloidal în care gazul devine faza dispersă este un procedeu utilizat pentru obținerea cauciucului expandat. Formarea bulelor depinde de gradul de agitare mecanică, tensiunea superficială și viscozitatea fazei lichide.

Evaporarea unui lichid ușor volatil. Un lichid ușor volatil, inert pentru polimer, este incorporat în acesta la o temperatură și presiune la care își păstrează starea lichidă. Amestecul rezultat este apoi încălzit (fie cu aport termic exterior, fie ca urmare a unor reacții exoterme de poliadiție sau polimerizare), lichidul ușor volatil se evaporă, iar polimerul expandează, prin răcire conservînd apoi structura celulară formată.

Acest procedeu este utilizat pentru e. polistirenului, a policlorurii de vinil, a acetatului de celuloză și a poliuretanilor. Agenții de e. cei mai utilizați sînt hidrocarburile (hexan, heptan, pentan, butan etc.) și compușii halogenați alifatici (CCl_3F, $C_2Cl_3F_3$, $C_3Cl_2F_4$, CH_2Cl_2 etc.).

Utilizarea unor agenți de e. care se descompun termic la produși gazoși. Prin încorporarea în polimeri a unor agenți de e. fin dispersați, substanțe organice sau anorganice care se descompun termic la compuși gazoși (N_2, CO, CO_2, vapori de apă) în zona intervalului de topire a polimerului se generează o structură celulară, care se conservă apoi prin răcire. Din această clasă fac parte azoderivații, sulfonhidrazidele, *N*-nitrozoderivații și cristalohidrații (v. *Expandare, agenți de ~*).

Utilizarea umpluturilor poroase. Procedeul constă în rumforsarea polimerilor cu microsfere goale în interior, generîndu-se astfel o fracție de goluri. Microsferele pot fi din sticlă, din polimetilmetacrilat, grafit etc.

E. „in situ" a polimerilor. Procedeul constă în generarea unui gaz ca urmare a unei reacții chimice paralel cu formarea lanțurilor macromoleculare, care includ structura celulară formată. Acest procedeu de e. este aplicat în cazul obținerii spumelor poliuretanice flexibile, gazul de e. fiind CO_2 rezultat în urma reacției izocianaților aromatici (tolilendiizocianat, difenilmetandiizocianat) cu apa:

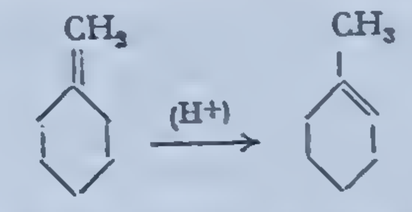
$$R-NCO + H_2O \rightarrow [R-NH-COOH] \rightarrow$$

$$\rightarrow R-NH_2 + CO_2 \uparrow$$

stanță prin frecare etc.), poate fi valorificată tehnic prin conversie în energie mecanică sau electrică. E. crește cu temperatura la care are loc procesul, dar această creștere de temperatură este limitată de proprietățile materialelor utilizate în conversie. Partea de energie care nu se poate valorifica se numește *anergie*.

EXHAUSTOR, ventilator centrifugal având forma și modul de acționare al acestuia, dar de care se diferențiază prin unele detalii constructive și prin utilizarea lui ca aspirator de gaz.

EXO, prefix de origine greacă, însemnînd *în afară*. În diferențierea stereoizomerilor compușilor policiclici cu punte, izomerul e. are grupa funcțională respectivă orientată spre puntea cu număr mai mic de atomi, ducînd la împiedicare sterică mai mică (v. formulele e.-norbornanolului și derivaților lui la *Endo*). Controlul termodinamic în solvolize sau cicloadiții [4+2] duce la formarea izomerilor e. ai derivaților biciclo [2,2,1] heptanici, mai puțin împiedicați steric, în caz că reacțiile decurg reversibil. Alchenele ciclice cu catene laterale pot avea izomeri e.-sau endo-ciclici ai dublei legături. Astfel, metilenciclohexanul (izomerul exociclic) se izomerizează la 1-metilciclohexenă (izomerul endociclic mai stabil) în prezență de catalizatori acizi:



dublă legătură exociclică — dublă legătură endociclică

EXOHORMONI, substanțe cu acțiune biologică specifică analogă hormonilor produși de glandele endocrine ale animalelor superioare prin aceea că au un rol de mediator, amplificînd sau inhibînd anumite procese biochimice, dar, spre deosebire de hormonii obișnuiți, e. sînt secretați de glande exocrine, avînd adesea acțiune asupra altor indivizi din aceeași specie sau din specii înrudite. Cea mai cunoscută clasă de e. o constituie feromonii. V. și *Feromoni*.

EXPANDARE, operație care implică dispersarea unui gaz sub formă de bule într-un material lichid a cărui viscozitate crește treptat pînă la solidificare, obținîndu-se în final un material celular constituit din două faze: o fază gazoasă dispersă și o fază solidă continuă. În timpul procesului de e., datorită dispersării gazului, volumul crește foarte mult, de la cîteva ori pînă la creșteri de 30—100 ori față de volumul de material inițial neexpandat. Materialele celulare obținute în urma procesului de e. pot fi considerate drept materiale compozite la care în locul unui agent de umplutură solid (de ex. fibre de sticlă) se utilizează un agent gazos, cu o greutate foarte redusă, fără rezistență la tracțiune și modul. Celulele din structura celulară a unui material rezultat în urma e. pot fi închise (înconjurate din toate părțile de matricea solidă), deschise (comunicante) sau mixte (conținînd atît celule închise cît și deschise). Proprietățile fizico-mecanice ale unui material celular sînt optime la structuri celulare cu bule uniforme, volum minim și număr maxim. Obținerea structurilor celulare fine și uniforme în procesul de e. este înlesnită de utilizarea agenților de nucleere. Aceștia sînt substanțe gazoase lichide sau solide, inerte din punct de vedere chimic în procesul de e., dar care favorizează formarea bulelor, împiedicînd colapsul cu bulele vecine. Agenții gazoși de nucleere sînt chiar gazele rezultate în procesul de e. în sistemele suprasaturate (autonucleere). Agenții solizi de nucleere trebuie să aibă o finețe mare (diametrul particulelor de ordinul micronilor) și suprafața specifică mare, gazul de e. fiind reținut la suprafața particulei pînă ce materialul se solidifică. Din această categorie fac parte SiO_2 (diametrul *dm* al particulelor = 0,01 μ — 1,5 μ), TiO_2 (*dm* = 0,2 μ), $CaCO_3$, $BaSO_4$, grafitul, alumina hidratată, pămînturi de diatomee, silicat de calciu, pulberi metalice (de ex. aluminiu). Dintre agenții lichizi de nucleere se menționează emulgatorii siliconici, tensidele care stabilizează eficient celulele de gaz în procesul de e. Procedeele de e. cele mai utilizate în practică sînt: includerea unui gaz sub presiune în materialul supus e.; evaporarea unui lichid ușor volatil; utilizarea unor agenți de e. care se descompun termic la produși gazoși; utilizarea umpluturilor poroase; e. *„in situ"* a polimerilor în timpul procesului de sinteză; extragerea cu un solvent adecvat a unor umpluturi solide fin dispersate în polimer; sinterizarea. Cele mai utilizate materiale celulare în practică și de cea mai mare diversitate sînt polimerii expandați urmați de materialele de construcție celulare (betonul celular).

Includerea unui gaz sub presiune într-un polimer topit sau sub formă de latex. Includerea unui gaz sub presiune într-un polimer topit și e. acestuia prin reducerea presiunii sistemului conduce la formarea structurilor celulare. Procedeul este aplicat curent pentru e. unor polimeri ca: policlorura de vinil și polistirenul, utilizînd azotul drept gaz de e. Azotul se dizolvă în polimer la 100—260 kgf/cm², fiind introdus direct în topitura de polimer cu pompe de presiune, atît în mașini de extrudere cît și în cele de injecție. Dispersarea unei faze continue gazoase (aer, azot) într-un latex de cauciuc care conduce la formarea unui sistem coloidal în care gazul devine faza dispersă este un procedeu utilizat pentru obținerea cauciucului expandat. Formarea bulelor depinde de gradul de agitare mecanică, tensiunea superficială și viscozitatea fazei lichide.

Evaporarea unui lichid ușor volatil. Un lichid ușor volatil, inert pentru polimer, este incorporat în acesta la o temperatură și presiune la care își păstrează starea lichidă. Amestecul rezultat este apoi încălzit (fie cu aport termic exterior, fie ca urmare a unor reacții exoterme de poliadiție sau polimerizare), lichidul ușor volatil se evaporă, iar polimerul expandează, prin răcire conservînd apoi structura celulară formată.

Acest procedeu este utilizat pentru e. polistirenului, a policlorurii de vinil, a acetatului de celuloză și a poliuretanilor. Agenții de e. cei mai utilizați sînt hidrocarburile (hexan, heptan, pentan, butan etc.) și compușii halogenați alifatici (CCl_3F, $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$, CH_2Cl_2 etc.).

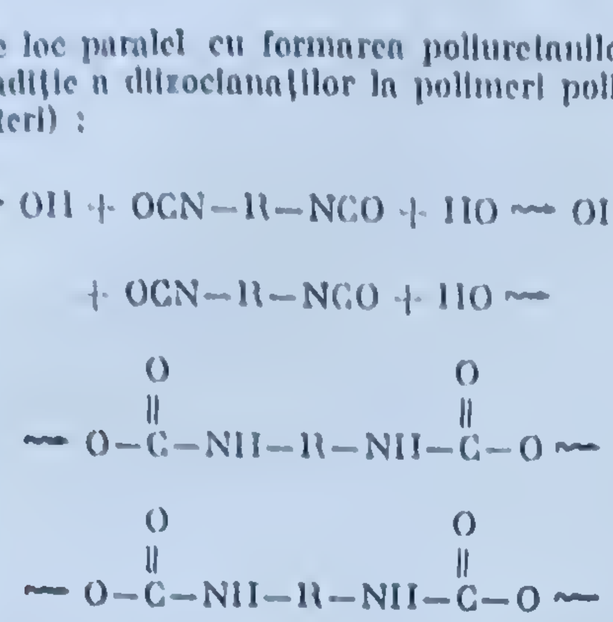
Utilizarea unor agenți de e. care se descompun termic la produși gazoși. Prin încorporarea în polimeri a unor agenți de e. fin dispersați, substanțe organice sau anorganice care se descompun termic la compuși gazoși (N_2, CO, CO_2, vapori de apă) în zona intervalului de topire a polimerului se generează o structură celulară, care se conservă apoi prin răcire. Din această clasă fac parte azoderivații, sulfonhidrazidele, *N*-nitrozoderivații și cristalohidrații (v. *Expandare, agenți de* ~).

Utilizarea umpluturilor poroase. Procedeul constă în armforsarea polimerilor cu microsfere goale în interior, generîndu-se astfel o fracție de goluri. Microsferele pot fi din sticlă, din polimetilmetacrilat, grafit etc.

E. „in situ" a polimerilor. Procedeul constă în generarea unui gaz ca urmare a unei reacții chimice paralel cu formarea lanțurilor macromoleculare, care includ structura celulară formată. Acest procedeu de e. este aplicat în cazul obținerii spumelor poliuretanice flexibile, gazul de e. fiind CO_2 rezultat în urma reacției izocianaților aromatici (toluilendiizocianat, difenilmetandiizocianat) cu apa:

$$R{-}NCO + H_2O \rightarrow [R{-}NH{-}COOH] \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}NH_2 + CO_2\uparrow$$

Reacția are loc paralel cu formarea poliuretanilor prin reacția de poliadiție a diizocianaților la polimeri polioli (polieteri sau poliesteri) :



Extragerea cu un solvent adecvat a unor umpluturi solide fin dispersate în polimeri. Procedeul constă în includerea unor substanțe pulverulente (zahăr, NaCl, amidon, Na_2CO_3 etc.), într-un polimer, după care acestea se extrag cu un solvent adecvat (de ex. apă), rezultînd în final o structură celulară, cu porii deschiși.

Sinterizarea. Procedeul constă în presarea pulberilor de polimeri sub punctul de înmuiere, cu formarea de materiale celulare cu pori deschiși, asemănători „fritelor". Materialele celulare obținute prin diferite procedee de e. pot fi întîlnite în limbajul uzual sub diferite denumiri : materiale poroase, spongioase, expandate, spume etc. După natura chimică a fazei solide acestea pot fi organice (de ex. polimeri expandați), anorganice (sticlă, beton celular) sau metaloorganice. Materialele celulare au cunoscut în ultimii ani o dezvoltare vertiginoasă datorită proprietăților lor particulare, care au condus la aplicații specifice, de primă importanță pentru industria mobilei, industria de autoturisme, construcții, transporturi, tehnică aviatică și spațială, electrotehnică, ambalaje, în domeniul izolațiilor termice pentru temperaturi joase și medii. Dintre polimerii expandați cei mai utilizați în practică, pe primul loc se situează poliuretanii (flexibili și rigizi), urmați de polistirenul expandat, polimerii vinilici (polietilenă, polipropilenă, policlorură de vinil), materialele spongioase din cauciuc (spume „latex"), precum și rășinile termorigide (epoxidice, fenolformaldehidice etc.) expandate (v. *Spume*).

Bibl.: Frisch K., Saunders J., *Plastic Foams*, Vol. I, M. Dekker, 1972; Manea, G., *Materiale plastice celulare*, Ed. Tehnică, 1978.

EXPANDARE, AGENȚI DE ~, substanțe chimice care prin procedee fizice (de exemplu evaporare) sau chimice (de exemplu descompunere termică) generează vapori sau compuși gazoși care formează structura celulară (faza gazoasă dispersă) a materialului expandat. Agenții de expandare se amestecă cu materialul supus expandării în condiții în care sînt stabili (lichizi sau solizi); în procesul de prelucrare, materialul supus expandării este apoi adus în stare lichidă (topitură sau amestecarea unor reactanți lichizi care conduc *in situ* la polimeri), paralel cu generarea de vapore sau gaze din agenții de expandare care se volatilizează sau se descompun termic. În tabelul 1 se prezintă cîteva dintre cele mai reprezentative lichide volatile utilizate ca agenți de expandare indicîndu-se și punctele de fierbere corespunzătoare, precum și polimerii la care sînt utilizați :

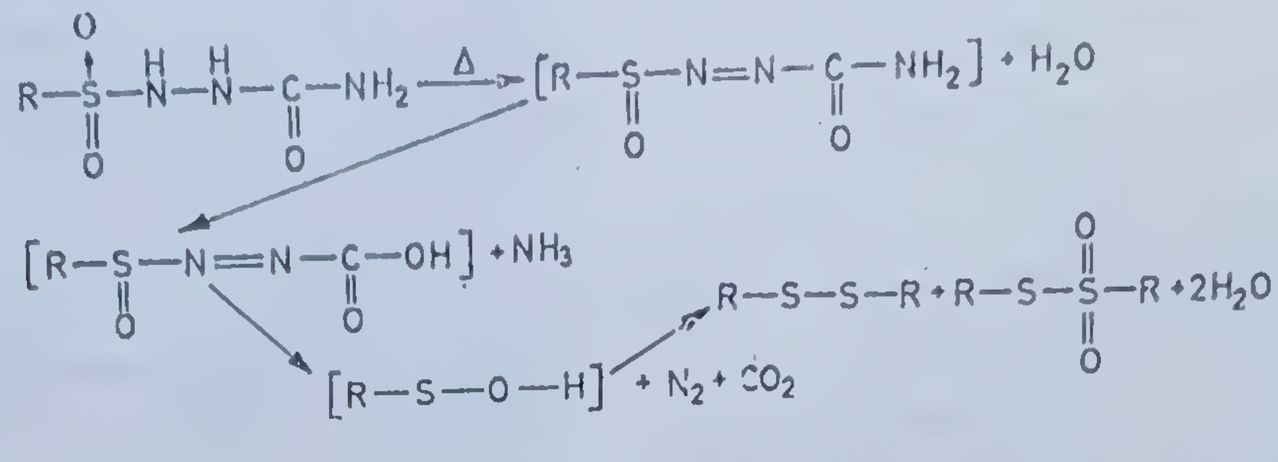
Tabelul 1

Denumirea agentului de expandare	Densitate g/cm³	Punct de fierbere °C	Polimerul la care este utilizat
Benzen	0,874	80	Poliamidă
CH_2Cl_2	1,325	40	PVC, PU
$C_2Cl_2F_4$	1,44	36	Polietilenă
Heptan	0,68	96—100	Poliamidă-Polistiren
Hexan	0,658	65—70	Polifenilenoxid
n-Pentan	0,613	36,1	Diverse
Pentan	0,618	30—38	Polistiren
Tricloroetilenă	1,406	87,2	Teflon
CCl_3F	1,476	23,8	Poliuretani
$C_2Cl_3F_3$	1,565	47,6	Poliuretani

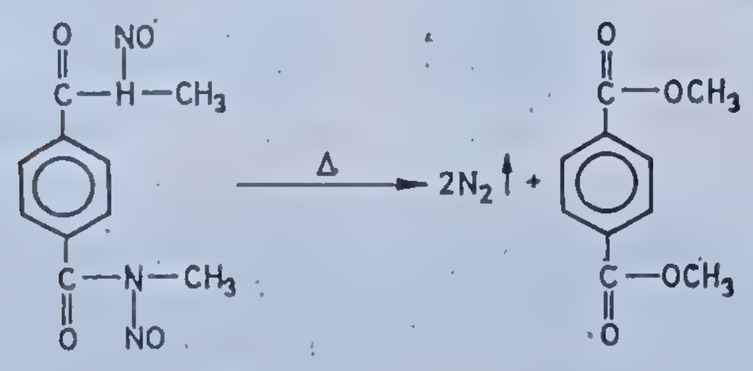
Din categoria agenților de expandare care se descompun termic fac parte acele substanțe organice, termolabile, care, în urma unei reacții cu cinetică de ordinul I, generează compuși gazoși (azot, oxid de carbon, dioxid de carbon), la o temperatură foarte apropiată de domeniul de topire a materialului supus expandării, generînd structura celulară. Din această categorie fac parte : azoderivații, sulfonhidrazidele și *N*-nitrozoderivații.

Azoderivați (conținînd gruparea —N=N— legată de diferiți radicali chimici) se descompun de regulă cu generare de azot :

Sulfonhidrazide ($R-SO_2-NH-NH-H$):



N-Nitrozoderivați ($R-N(NO)-R'$):

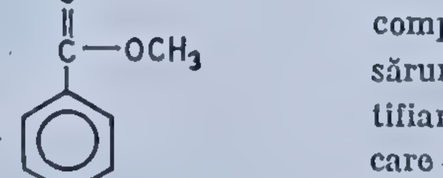
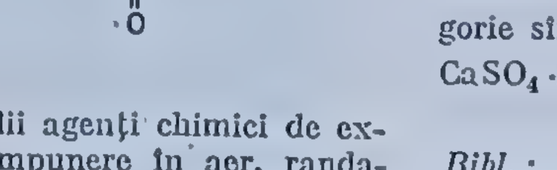


În tabelul 2 se pot urmări principalii agenți chimici de expandare, temperatura lor de descompunere în aer, randamentul de gaz în ml/g și polimerii la care se utilizează.

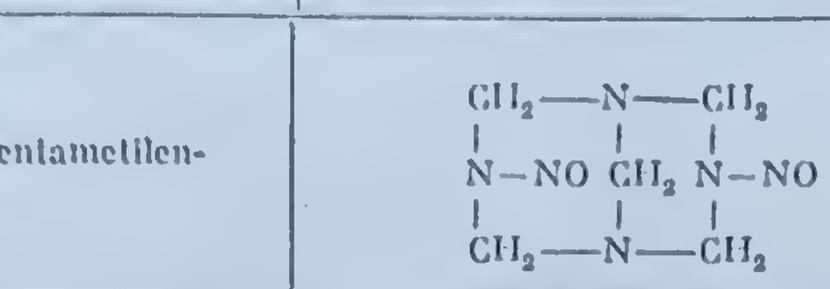
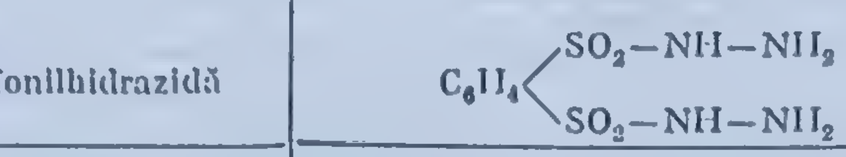
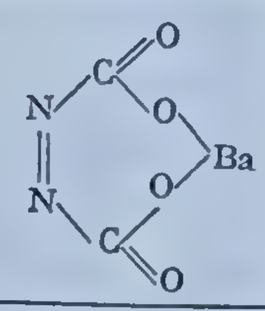
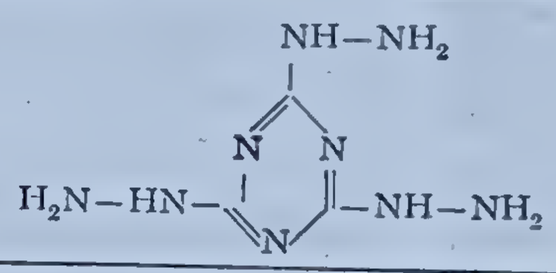
Intervalul de descompunere a agenților de expandare nu se suprapune întotdeauna peste intervalul de topire a polimerului; corelarea celor două intervale termice se face cu catalizatori care reduc sau măresc temperatura de descompunere, catalizatori întîlniți cu denumirea de kickeri. Dintre cei mai importanți kickeri menționăm: săruri de Pb, Cd, Zn și compuși ai borului, substanțe organice ca uree, etanolamină, săruri de acid formic, maleic, hidrochinonă, tiouree sau plastifianți de tip fosfați sau ftalați. Tot din categoria agenților care generează vapori fac parte cristalohidrații care se descompun termic generînd vapori de apă ce formează apoi structura celulară Cîteva exemple tipice din această categorie sînt: $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Bibl.: Manea, G., *Materiale plastice celulare*, Ed. Tehnică, 1978, p. 30—38.

Tabelul 2

Denumirea chimică	Formula	Temperatura de descompunere în aer, °C	Intervalul de descompunere în polimer	Randamentul în gaz ml/g	Polimer expandat
0	1	2	3	4	5
Azodicarbamidă și derivații	$H_2N-CO-N=N-CO-NH_2$	195—200	160—200	200	—
Azoizobutirodinitril		115	90—115	130	PVC epoxi PS PMM
Diazoaminobenzen	$C_6H_5-NH-N=N-NH-C_6H_5$	103	95—100	115	—
N,N'-Dimetil-*N,N'*-dinitrozotereftalamidă		105	90—105	126	PVC cauciuc

Tabelul 1 (continuare)

0	1	2	3	4	5
N,N'-Dinitrozopentametilentetramină		195	130—190	265	AVC PE PP ABS cauciuc poliamidă
Benzen-1,3-disulfonilhidrazidă		146	115—130	130	cauciuc PE
Difenilsulfon-3,3'-disulfonilhidrazidă	$SO_2(C_6H_4-NH-NH_2)_2$	148	120—130	110	PVC
4,4'-oxibisbenzensulfonilhidrazidă	$O(C_6H_4SO_2-NH-NH_2)_2$	150	120—140	125	Epoxi PVC PE PP cauciuc
Sulfonilsemicarbazidă — *p*-toluen sulfonilsemicarbazidă	$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-NH-CONH_2$	200—250	235	145	ABS PP
pp'-oxibisbenzensulfonilsemicarbazidă	$O(C_6H_4-SO_2-NH-NH-CO-NH_2)_2$	215	215	145	poliamidă PS PE EVA cauciuc
Azodicarboxilat de Ba		240—250	240	200—270	PP PVC PC PA
Trihidrazina triazinică		250—300	260—280	215—253	Poliolefine PC PE

PU : poliuretani
PVC : policlorură de vinil
PS : polistiren

PMM : : polimetilmetacrilat
PP : polipropilenă
PE : poliesteri

PC : policarbonat
PE : polietilenă
EVA : copolimeretilenă-acetat de vinil.

EXPANDAT, CAUCIUC ~, material compozit în care faza continuă este constituită dintr-un elastomer iar a doua fază (continuă sau discretă) este gazoasă (frecvent, aer). Cînd celulele sînt închise, faza gazoasă este discretă iar cînd celulele comunică între ele — faza gazoasă este continuă; există și structuri mixte, în care numai o parte dintre celule sînt închise. Astfel de materiale se fabrică (pe bază de cauciuc natural) din anii 1910, fiind primele materiale expandate artificiale. În prezent, cauciucul expandat se obține din cauciucuri solide, din latexuri, din cauciucuri lichide (oligomeri). Pentru ebonită expandată, v. *Ebonită*.

Teoria expandării. În fig. 1 se prezintă principial modul de obținere a cauciucului expandat. În prima etapă, inițierea (nuclearea) celulelor presupune formarea unor spații de o astfel de mărime încît să devină posibilă creșterea lor ulterioară. Creșterea unei celule în masa polimerului depinde de diferența între presiunea din interiorul și exteriorul celulei (ΔP), de tensiunea superficială a fazei continue (γ) și de raza celulei (r), după relația:

$$\Delta P = 2\gamma/r. \qquad (1)$$

Pe parcursul creșterii celulelor, proprietățile compozitului variază și aspectele care interesează se prezintă, calitativ, astfel: (a) viscozitatea globală se schimbă considerabil influențînd atît viteza de creștere a celulelor cît și curgerea polimerului în pereții acestora; (b) presiunea agentului porogen scade dar nu într-o corelare simplă cu creșterea de volum a

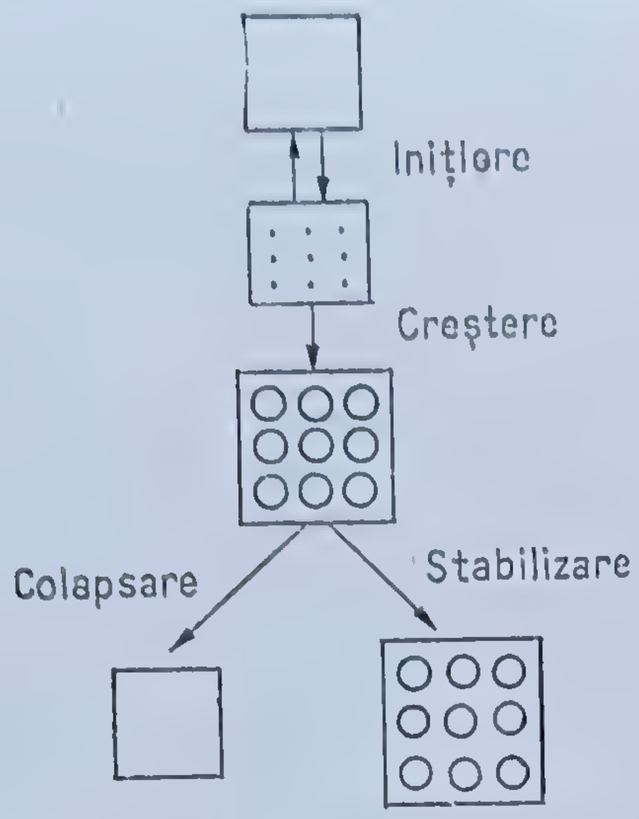


Fig. 1. Fazele obținerii cauciucului expandat.

celulei ; (c) viteza de creștere a celulelor depinde de caracteristicile viscoelastice ale elastomerului, de permeabilitatea acestuia, de presiunea externă și de presiunea fazei gazoase ; (d) așa cum decurge din ec. (1), presiunea în celulele cu rază mai mică este mai mare decît în celulele cu rază mai mare și va exista tendința de echilibrare a presiunilor, fie prin difuzia fazei gazoase, fie prin ruperea pereților despărțitori. Dezvoltarea spațiilor celulare în masa elastomerului este însoțită de creșterea energiei libere a sistemului și, de aceea, instabilitatea este inerentă acestor compozite. Stabilizarea se face prin metode fizice și chimice (coagulare urmată de vulcanizare în cazul celor obținute din latex ; vulcanizare în cazul celor obținute din cauciucuri solide sau lichide). În legătură cu acestea trebuie avute în vedere : (a) structura fazei de elastomer care influențează alegerea sistemului de reticulare, a agentului de expandare ; (b) chimismul procesului ce determină creșterea viscozității și stabilizarea structurii elastomerului ; (c) tipul și proporția agentului porogen care determină volumul gazului de expandare, viteza de generare a lui, presiunea realizată în celule ; (d) aditivii sistemului de expandare care influențează nucleareа fie prin crearea de centri de nucleare, fie prin modificarea tensiunii superficiale și permeabilității elastomerului ; (e) parametrii de lucru cum ar fi temperatura, condițiile de transfer termic, presiunea, geometria matriței.

Cauciucul expandat din cauciuc solid (pentru care se utilizează și denumirile *cauciuc celular*, *cauciuc burelos*, *cauciuc poros*, *cauciuc microporos*, *cauciuc spongios*) se obține, în principiu, prin încorporarea în compoziția de cauciuc ce conține agentul de vulcanizare și a altor ingrediente, a unui agent porogen (agent de expandare), practicînd temperaturi de lucru sub temperatura de descompunere a agentului porogen. Prin încălzirea compoziției, viscozitatea acesteia variază după o curbă de forma celei din fig. 2. Pentru obținerea unui cauciuc expandat cu celule deschise, descompunerea agentului porogen trebuie să înceapă înaintea punctului B, astfel încît gazul să fie degajat în perioada pînă la atingerea viscozității minime ; prin expandare, pereții celulelor devin mai subțiri și se rup dar, prin progresarea vulcanizării, faza de elastomer capătă suficientă rigiditate pentru a menține structura expandată. Acest mod de lucru se practică într-o singură etapă, în matrița aflată în utilajul de vulcanizare. Pentru a obține un cauciuc expandat cu celule închise, descompunerea agentului porogen trebuie să înceapă după punctul A, la un timp nu prea îndepărtat pentru a permite expandarea, dar suficient pentru ca expandarea să

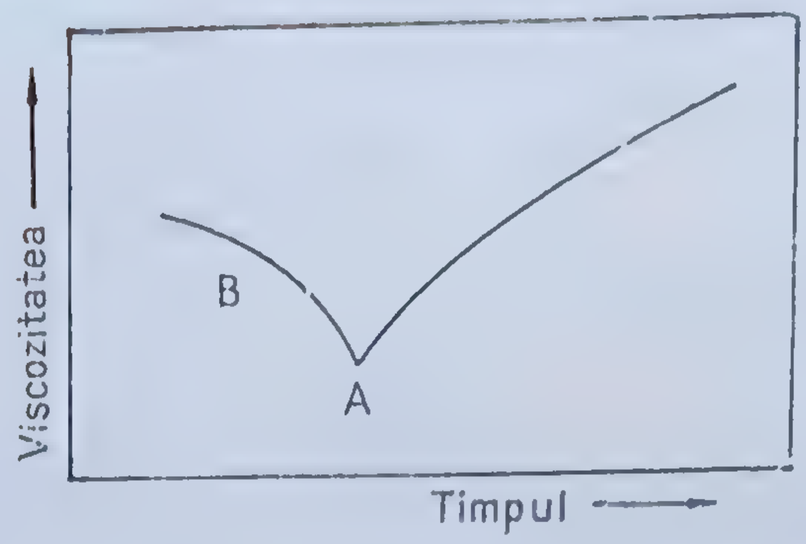


Fig. 2. Evoluția viscozității unei compoziții pentru cauciuc expandat, în timpul ciclului de vulcanizare (schemă principială).

nu ajungă la ruperea pereților celulelor. Adesea, pentru asigurarea calității, acest mod de lucru parcurge două etape : prima etapă realizează o vulcanizare incompletă, într-o matriță care este copia redusă a matriței finale, apoi semifabricatul se scoate din prima matriță, are loc o expandare spontană și este introdus în matrița finală unde are loc expandarea la nivelul dorit și vulcanizarea la nivel optim. Realizarea cauciucului expandat este posibilă prin vulcanizare în matriță și prin extrudere cu vulcanizare continuă. Pentru obținerea cauciucului expandat de uz general se utilizează cauciuc natural, poliizopren sintetic, polibutadienă, cauciuc butadien-stirenic, cauciuc etilen-propilen-dienic, cauciuc butilic ; sorturi speciale de cauciuc expandat se obțin pe bază de policloropren, cauciuc butadien-acrilonitrilic, cauciuc polisulfurat, cauciuc silicoorganic, cauciuc fluorurat. În compozițiile pentru cauciuc expandat se adaugă și alți polimeri (polimeri și copolimeri de stiren, polibutadienă, polipropilenă, rășini fenol-formaldehidice), în scopul măririi rigidității fazei de elastomer. Șarjele cele mai utilizate sînt șarjele minerale cu activitate redusă (caolin, cretă) iar pentru unele aplicații (între care și tălpi de încălțăminte) se introduc sorturi active sau semiactive de negru de fum, silice activă. Uneori se introduc anumite proporții (20—30 părți masă la 100 părți masă de cauciuc) de pudretă obținută prin măcinarea subproduselor rezultate în fabricația respectivă. Ca plastifianți se utilizează vaselină și uleiuri naftenice și altele. Factisul, colofoniul, rășinile cumaron-indenice se introduc în rețete pentru mărirea adeziunii în stare nevulcanizată. Acceleratorii cei mai utilizați pentru vulcanizarea cu sulf sînt 2-mercaptobenztiazolul, dimercaptobenztiazolildisulfura, difenilguanidina iar atunci cînd sînt necesari ultraacceleratori (de exemplu pentru compoziții pe bază de cauciuc butilic) se preferă tiurami și ditiocarbamați. Suprafața mare expusă agenților atmosferici reclamă o protecție antidegradantă cît mai eficientă, și de cîte ori schimbarea culorii (sau alte motive) nu deranjează, se introduc antioxidanți și antiozonanți aminici în asociere cu ceruri protectoare ; pentru produse albe sau colorate trebuie utilizați antidegradanți care nu pătează (v. și *Degradare*). Ingredientele specifice pentru compozițiile de cauciuc expandat sînt *agenții porogeni* (*agenți de expandare* ; impropriu numiți și *porofori*) care se introduc în proporții diferite. Agenții porogeni pot fi de natură fizică (substanțe solide care apoi sînt dizolvate ; gaze dizolvate în amestecul de cauciuc sub presiune ; gaze adsorbite pe silicagel sau cărbune activ care se desorb la încălzire ; lichide cu punct de fierbere scăzut ; șarje sub formă de sfere goale la interior) sau agenți porogeni chimici care la rîndul lor pot fi anorganici ($NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, amestecuri ale acestora cu oxizi ai metalelor din grupele II—IV, amestec de NH_4Cl cu $NaNO_2$ și altele) sau organici (principalele clase sînt prezentate în tabelul 1). Pentru producerea cauciucului expandat, agenții porogeni organici sînt, de departe, cei mai utilizați, proporțiile uzuale fiind de pînă

Tabelul 1

Principalii agenți porogeni utilizați în obținerea cauciucurilor expandate

Clasa	Denumirea chimică	Denumiri comerciale	Forma de prezentare	Masa specifică $g \cdot cm^{-3}$	Temperatura de descompunere, °C	Volumul de gaz degajat $cm^3 \cdot g^{-1}$	Indicații de utilizare
0	1	2	3	4	5	6	7
Azoderivați	2,2'-Azo-*bis*(izobutironitril)	Porofor N, Genitron AZDN	Pulbere microcristalină sau pastă de culoare gălbuie	1,11	90—100	130—150	Degajă N_2. Pentru cauciuc butadienic, butadien-stirenic, silicoorganic: în cauciucurile carbocatenare produce și reticulare
	Azo-*bis*(izobutiroamidoximă)	Genitron AO	Pulbere microcristalină de culoare albă	—	125—148	130—200	În absența umidității degajă N_2; în prezența umidității degajă N_2 și NH_3. Pentru aceleași cauciucuri
	Diamida acidului azodicarbonic	Genitron AC, Cellogen AZ, Porofor 505A	Pulbere microcristalină de culoare galben-portocalie	1,66	170—180	200—250	Degajă N_2. Pentru cauciucuri cu vulcanizare la temperatură ridicată: etilen-propilenic, etilen-propilendienic, silicoorganic. Accelerează vulcanizarea. Reticulează cauciucurile butadien-nitrilic, silicoorganic. Temperatura de descompunere poate fi redusă cu adaos de uree, glicerină, trietanolamină. Asigură obținerea de materiale cu celule mici, închise
	Esterul dietilic al acidului azodicarbonic	Porofor 476	Lichid roșu	—	200—240	129	Degajă N_2. Pentru cauciucuri, cu adaos de glicerină sau trietanolamină pentru reducerea temperaturii de descompunere
Diazoaminic	Diazoaminobenzen	Porofor DB Cellofor DAB	Pulbere microcristalină de culoare portocalie-maronie	1,17	120—150	122	Degajă N_2. În cauciucuri carbocatenare produce și reticulare
Nitrozoderivați	*N,N'*-Dinitrozopentametilentetramină	Porofor DNO Chempor, Unicell ND, Microfor N	Pulbere microcristalină de culoare galben-verzuie	1,40	150—180	200—230	Degajă N_2, CH_2O, CH_3NH_2. Se utilizează în toate tipurile de cauciuc, fiind un agent porogen eficient și ieftin. Se asociază cu uree, glicerină etc. pentru dezodorizare
	N,N'-Dimetil-*N,N'*-dinitrozotereftalamidă	Nitrozan, Porofor BL-353	Pastă cu ulei mineral, de culoare alb-rozalie	1,14	105—118	150—185	Pentru cauciucuri silicoorganice

Tabelul 1 (continuare)

Clasa	Denumire chimică	Denumiri comerciale	Forma de prezentare	Masa specifică $g \cdot cm^{-3}$	Temperatura de descompunere °C	Volumul de gaz degajat $cm^3 \cdot g^{-1}$	Indicații de utilizare
0	1	2	3	4	5	6	7
Sulfohidrazide	Benzensulfohidrazidă	Porofor BSH, Genitron BSH, Cellogen BSH	Pastă cu ulei mineral, de culoare albă	1,43	120—140	115—135	Degajă N_2 și H_2O. Pentru cauciucuri de uz general (natural, izoprenic sintetic, butadienic, butadien-stirenic). Sensibil la agenți oxidanți și nu se utilizează în rețete în care vulcanizarea se face cu peroxizi
	Benzen-1,3-disulfohidrazidă	Porofor B-13	Pulbere sau pastă în ulei mineral sau clorparafină, de culoare alb-cenușie	—	135—155	170—183	Similar
	p,p'-Oxi-*bis*(benzensulfonilhidrazidă)	Genitron OB Cellogen	Pulbere fină de culoare alb-cenușie	1,52	130—150	126	Degajă N_2 și H_2O. Pentru cauciucuri de uz general. Nu conferă miros neplăcut
Azide	Benzensulfazidă	Porofor DF-8	Lichidroșu-maroniu	1,34	140—160	133	Degajă N_2. Pentru toate cauciucurile
	Clorbenzensulfazidă	Porofor CHZ-6A	Produs solid cu p.t. = 36—38°C	1,59	110—140	150	Degajă N_2. Pentru toate cauciucurile
Uree și derivați	Tereftalazidă	—	Pulbere cristalină de culoare gălbuie	1,50	85—112	207	Degajă N_2. Pentru toate cauciucurile. Accelerează vulcanizarea. Poate produce reticularea unor cauciucuri
	Amestec de uree și biuret	—	Pulbere cristalină de culoare albă	1,45	100—140	275	Degajă NH_3. Pentru cauciucuri de uz general

la 10 părți masă la 100 părți masă de cauciuc. Pentru agenții porogeni chimici se cere să aibă temperatură de descompunere convenabilă, să se descompună printr-o reacție ireversibilă, să degajo la descompunere un volum cît mai mare de gaz, ei înșiși sau produsele rezultate prin descompunere să nu fie toxice, explozive, să nu influențeze culoarea, să nu confere miros neplăcut. Pentru o bună amestecare în compoziția de cauciuc, agentul porogen trebuie să fie sub forma unei pulberi fine sau, mai bine, sub forma unei paste într-un plastifiant convenabil. La alegerea agentului porogen și stabilirea proporției în rețetură, cele mai importante criterii sînt temperatura și viteza de descompunere (temperatura de descompunere în compoziție este cu 20...30°C mai redusă decît a substanței pure iar viteza de descompunere depinde atît de temperatură cît și de rețeptura compoziției), volumul și natura gazului degajat. Anumite substanțe, deși luate separat nu au acțiune porogenă, se adaugă în astfel de compoziții cu funcție de activatori ai expandării (prin efect de nucleare, prin coborîrea temperaturii de descompunere a agenților porogeni etc.). Orientativ, se menționează că anumiți agenți porogeni favorizează obținerea cauciucului expandat cu celule închise (2,2-azo-*bis*(izobutironitril), diamida acidului azodicarbonic, *N*,*N'*-dinitrozopentametilentetramina, diferite sulfohidrazide), pe cînd cauciucul expandat cu pori deschiși sau cu structură mixtă se obține de obicei cu agenți porogeni anorganici ($NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, amestec $NH_4Cl + NaNO_2$); pentru obținerea anumitor cauciucuri expandate, cu contracție mică la vulcanizare, se utilizează asociații de agenți porogeni organici și anorganici. Ingredientele pulverulente ce se introduc în proporții mici (agenți porogeni, acceleratori de vulcanizare, antidegradanți, sulf) se adaugă în compoziții sub formă de pastă în ulei sau vaselină pentru a se asigura buna dispersare. Structura cantitativă a rețepturii se stabilește în funcție de caracteristicile urmărite pentru produs (masă specifică, rigiditate etc.) dar și de condițiile tehnologice, în special în funcție de procedeul de vulcanizare. Compozițiile de cauciuc expandat urmează aceeași tehnologie ca și cele din care se fabrică materiale neexpandate, cu excepția fazei de vulcanizare. Vulcanizarea se execută în prese, autoclave, etuve. Pentru obținerea unor produse de bună calitate este esențială menținerea unui anumit nivel al plasticității și uniformitatea acesteia în toată masa compoziției. Vulcanizarea se execută în prese, autoclave, etuve, urmînd anumite programe de presiune și temperatură pentru a asigura nivelul optim al vulcanizării concomitent cu expandarea prevăzută. În procedeul special cunoscut sub numele „Onazote" nu se utilizează agenți porogeni, ci semifabricatele nevulcanizate, de anumită grosime, se introduc într-o autoclavă specială la 130...140°C unde, timp de 2—6 h se saturează cu gaz (N_2 sau CO_2) sub presiune (20—30 MPa), apoi se răcesc, se aduc la presiune ambiantă și se transferă pentru vulcanizarea finală într-o presă sau autoclavă obișnuită. Profilele expandate continue se obțin prin extrudere combinată cu vulcanizare continuă (0,2—2 min la 170...240°C) în bale de săruri topite sau în pat fluidizat. Pentru cauciucurile expandate pe bază de cauciuc fluorurat sau silicoorganic se aplică și vulcanizare cu radiații urmată de postvulcanizare în termostat (1—24 h la 200...250°C). Realizarea cauciucului expandat prin încorporarea de materiale solide solubile se practică în cazuri particulare cînd se urmărește obținerea unor produse cu pori deschiși, cu dimensiuni riguros controlate, pentru asigurarea unor caracteristici prescrise de permeabilitate, sorbție, deformare la compresie etc. Substanțele folosite sînt NaCl, KCl, $MgSO_4$, amidon etc., cu dimensiunile granulelor selectate corespunzător și cu un grad adecvat de hidratare. Tot pentru aplicații speciale, materiale compozite cu faza continuă din elastomer și cu faza gazoasă distribuită discret în proporție de 100%, așa-numite materiale *sintactice*, se obțin prin încorporarea în compoziția de cauciuc a unor șarje speciale constituite din sfere goale (din sticlă sau polimer organic).

Cauciucurile expandate obținute din cauciucuri solide se caracterizează prin rezistență mecanică mai bună și prin masă specifică mai mare decît cele obținute din latex. Caracterul structurii (mărimea și distribuția după mărime a celulelor, proporția celule închise/celule deschise) influențează rigiditatea, deformarea remanentă la compresie, comportarea la îmbătrînire, umflarea în medii lichide, caracteristicile de rezistență mecanică, proprietățile termo- și fonoizolante. În regula generală, rezistența și duritatea scad iar proprietățile termo- și fonoizolante se ameliorează odată cu scăderea masei specifice aparente a cauciucului expandat. Tipul elastomerului influențează cu precădere rezistența la agenții atmosferici și la lumină, la uleiuri și solvenți, proprietățile de adeziune, domeniul de temperatură în care cauciucul expandat respectiv este utilizabil, proprietățile de rezistență și deformarea remanentă la compresie (date orientative în tabelul 2). Contracția cauciucului expandat

Tabelul 2

Principalele proprietăți ale cauciucurilor expandate

Proprietăți	Din cauciuc solid						Din latex natural
	Natural	Butadien-stirenic	Butilic	Butadien-nitrilic	Cloro-prenic	Siliconic	
Masa specifică, $kg \cdot m^{-3}$	80—320	60—350	150—260	160—400	110—290	110—270	50—210
Proprietăți mecanice							
Rezistența la tracțiune, MPa	0,10—0,50	0,30—0,60	0,18—0,40	0,20—0,40	0,60—0,90	0,35—0,45	0,02—0,15
Alungire limită la tracțiune, %	200—400	200—350	250—400	250—400	400—500	50—200	150—450
Deformarea remanentă la compresie după deformare 50%, 24 h, %	10—20	10—25	15—35	15—25	10—20	15—25	5—10
Proprietăți termice							
Temperatura maximă de utilizare, °C	70	70	85	100	70—105	150—200	60
Temperatura limită de nefragilitate, °C	—60	—55	—65	—40	—45	—60	—60
Conductivitatea termică, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0,035—0,045	0,030—0,035	0,030—0,035	0,035—0,045	0,040—0,060	0,035—0,070	0,030—0,045

este mult mai mare şi principial deosebită de aceea a vulcanizatelor monolit, ceea ce se explică prin structura materialului compozit. Contracţia cauciucului expandat cu celule închise este determinată atît de contracţia materialului propriu-zis cît şi de difuzia gazului din celule. După vulcanizare, produsul din cauciuc expandat obţinut în matriţă are dimensiuni mai mari decît locaşul acesteia, datorită presiunii gazului în porii închişi; la răcire, dimensiunile scad repede ca urmare a răcirii gazului, apoi scad lent, timp îndelungat (de ordinul lunilor), cu viteză descrescătoare. Mărimea şi durata contracţiei depind de viteza difuziei gazului şi de viteza procesului de relaxare şi, de aceea, ansamblul procesului este dependent atît de natura gazului cît şi de natura elastomerului.

Cauciucul expandat din latex (pentru care se mai utilizează şi denumirea de *spumă din latex*) se obţine printr-un procedeu care, principial, constă din dispersarea mecanică a unui gaz (de obicei aer) în compoziţia pe bază de latex (spumare), după care se realizează coalescenţa particulelor de cauciuc formînd o fază continuă în faza apoasă, se dezactivează agentul tensioactiv care asigura stabilitatea coloidală a latexului şi faza continuă de elastomer este expandată şi vulcanizată pentru a căpăta stabilitate. Latexurile utilizate sînt: latex natural centrifugat, latex de cauciuc butadien-stirenic (raportul butadienă : stiren=70...75 : 30...25 părţi masă), latex de cauciuc butadien-nitrilic (pentru produse rezistente la benzine şi uleiuri), latex policloroprenic (pentru produse ignifuge), sorturi carboxilate din latexurile sintetice amintite, dispersie de cauciuc izoprenic sintetic, amestecuri în diferite proporţii ale acestor latexuri sintetice şi naturale. Pentru a fi utilizate la producerea cauciucului expandat latexurile trebuie să aibă un conţinut ridicat (60—70%) de polimer, tensiune superficială redusă (35—40 mN/m), viscozitate redusă (200—700 $mN \cdot s \cdot m^{-2}$). Compoziţiile pentru obţinerea cauciucului expandat conţin, pe lîngă latexul (latexurile) necesar, agent de spumare (săpunuri de potasiu sau amoniu ale unor acizi graşi naturali sau sintetici), sistemul de vulcanizare (sulf, accelerator de vulcanizare, cum ar fi mercaptobenztiazolat sau dietilditiocarbamat de Zn), *agent de gelifiere* (dispersie de Na_2SiF_6, suspensie de ZnO, soluţie de NH_4Cl), asociat eventual cu un agent secundar de gelifiere (difenilguanidină, săruri cuternare de amoniu sau piridiniu, amine etc.) pentru obţinerea unei structuri celulare mai uniforme, şarjă (caolin, cretă, talc etc.), plastifiant, agenţi antidegradanţi; pentru mărirea rigidităţii cauciucului expandat pe bază de latex, în compoziţii se introduc şi latexuri ale unor copolimeri cu conţinut ridicat de stiren, răşini sintetice hidrosolubile, dispersie de amidon etc. Procesul tehnologic constă din obţinerea soluţiilor, emulsiilor şi dispersiilor din ingredientele necesare (care trebuie să fie fin dispersate), amestecarea cu latexul (latexurile) corespunzătoare şi stocarea tehnologică (maturarea) timp de 18—24 h, spumarea compoziţiei, gelifierea, vulcanizarea, spălarea, stoarcerea, uscarea la cca 90°C (2—8 h în uscătoare convective, 0,5—2 h în tamburi de vid, 0,5—1,5 h în uscător cu curent de înaltă frecvenţă). Procedeele diverse aplicate în prezent în industrie derivă din două procedee iniţiale. *Procedeul Dunlop* (introdus în anii 1930) realizează spumarea mecanică a compoziţiei de latex, prin înglobare de aer pînă la o creştere de 4—7 ori a volumului iar în această spumă se adaugă în final agentul de gelifiere, compoziţia se toarnă în matriţe, se gelatinizează (7—15 min la aprox. 80°C), se vulcanizează în abur saturat (30—45 min la aprox. 100°C) sau aer cald (60—80 min la 130—145°C), după care produsul este spălat, stors, uscat. În *procedeul Talalay* (introdus în anii 1950), spumarea mecanică se face pînă la creşterea de 2—3 ori a volumului compoziţiei care apoi, fără a i se adăuga agent de gelifiere, se dozează pînă la o anumită fracţie din volumul matriţei, matriţa se închide şi prin vidare spuma expandează, ocupînd întregul volum disponibil; în continuare, spuma este congelată (la aproximativ —20°C) şi coagularea se realizează cu CO_2; gelul expandat care se formează se încălzeşte pentru a realiza vulcanizarea. În condiţii adecvate de mecanizare, întregul ciclu de fabricaţie durează cca 45 min. Plăci de diverse forme şi dimensiuni, profile continue se obţin prin oricare dintre procedee prin turnarea compoziţiei pe o bandă transportoare specială pe care se realizează formarea şi celelalte etape ale procesului tehnologic. Proprietăţile cauciucului expandat din latex natural sînt prezentate (orientativ) în tabelul 2. Cavităţile celulare au dimensiuni în domeniul 0,05—2 mm şi 90—95% dintre ele comunică astfel că materialul este permeabil la apă şi la gaze.

Cauciucul expandat din cauciuc lichid se obţine plecînd de la oligomerul corespunzător iar tehnologia, care nu reclamă presiuni şi temperaturi ridicate, se distinge prin simplitate, permiţînd şi realizarea de produse direct la locul de utilizare. Dintre elastomerii expandaţi obţinuţi pe această cale, cei mai importanţi sînt poliuretanii expandaţi (v. *Poliuretani expandaţi*) dar şi o serie de elastomeri polisulfuraţi (tiocoli) şi elastomeri silicoorganici. În elastomerii polisulfuraţi se utilizează, de obicei, agenţi porogeni organici (de exemplu *N*, *N'*-azo-*bis*(izobutironitril), *N*-nitrozopentametilentetramină şi alţii). În compoziţiile de oligomeri silicorganici se introduc poliorganohidrosiloxani care, în timpul reacţiei cu grupele silanol terminale ale oligomerilor, degajă H_2 care realizează expandarea. Utilizarea largă a cauciucului expandat se bazează pe proprietăţile lor de amortizare, deformarea remanentă redusă, masa specifică mică. Cauciucul expandat din cauciucuri solide se utilizează în producţie de masă pentru talpă de încălţăminte (cca 50% din producţia de încălţăminte), pentru garnituri de ferestre şi uşi la clădiri, autovehicule, vagoane, nave, pentru garnituri şi suporţi de amortizare, ca materiale fono- şi termoizolante, suspensoare de plutire (inclusiv colaci de salvare) şi altele. Cauciucul expandat din latexuri se utilizează în proporţie de peste 90% pentru saltele şi tapiţerie (pentru mobilier, autovehicule, vagoane), strat de amortizare pentru mochete şi covoare, strat izolant pentru îmbrăcăminte şi încălţăminte specială, garnituri şi amortizoare cu geometrie complicată, articole medicale, jucării, materiale fono- şi termoizolante etc.

Bibl.: Berlin, A. A., *Osnovî proizvodstva gazonapolnennih plastmass i elastomerov*, Goshimizdat, Moskva, 1954; Kraay, G. M., Van't Wout, J.W.F., *La fabrication du caoutchouc spongieux et microporeux à partir du latex* în *Encyclopédie technologique de l'industrie du caoutchouc* de G. Genin şi B. Morisson (ed.), Dunod, Paris, vol. IV, p. 289, 1956; Madge, E. W., *Latex Foam Rubber*, Wiley, New York, 1962; Skochdopole, R. E., *Cellular Materials* în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* de H. E. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales (ed.); Wiley, New York, vol. 3, 1965; Lasman, H. R., *Blowing Agents* în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* de H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales (ed.), Wiley, New York, vol. 2, 1965; Safrai, B. A., *Sinteticeskie materiali dlea niza obuvi*, Himiia, Moskva, 1965; Volintiru, T., Tonoiu, N., *Auxiliari pentru sinteza şi prelucrarea cauciucului*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970; Silanova, M. S., Solomatin, A. V., *Gubceatie rezini* în *Enţiklopedia polimerov*, Sovetskaia Enţiklopedia, Moskva, vol. 1, 1972; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Rijkov, V. L., Klocikov, V. I., Voskresenski, A. M., *Proizvodstvo poristih rezinovih tehniceskih izdelii*, ŢNIITEneftehim, Moskva, 1979; Klocikov, V. I., Rijkov, V. L., *Proizvodstvo poristih izdelii iz elastomerov*, Himiia, Leningrad, 1984.

EXPECTORANTE, clasă de medicamente menite să favorizeze expectoraţia. Tusea este un act reflex declanşat de excitaţii mecanice sau chimice la nivelul traheo-bronşic în urma unei infecţii, sau a pătrunderii de corpi străini. Accesul de tuse poate avea uneori şi cauze de natură psihică. Tusea constă în producerea unei secreţii la nivelul traheii şi bronşiilor şi expulzarea acestor secreţii prin eliminarea explozivă a aerului din plămîn, proces cunoscut sub denumirea de ex-

pectorație. Scopul principal al accesului de tuse este eliberarea căilor de acces ale aerului la plămîni în vederea unei respirații normale. Accesul de tuse poate apărea și în absența unei secreții traheo-bronșice corespunzătoare (așa-numita „tuse seacă"). În acest caz se administrează medicamente calmante ale accesului de tuse cu acțiune asupra sistemului nervos central, de tipul codeinei, sau medicamente cu acțiune spasmolitică asupra sistemului nervos vegetativ. În cazul apariției unei secreții la nivelul căilor respiratorii, calmarea accesele de tuse nu este indicată. Din contra, eliminarea acestor secreții, expectorația, trebuie stimulată prin mărirea volumului și a fluidității acestor secreții cu ajutorul medicamentelor e. Din punct de vedere al mecanismului de acțiune, e. se împart în mai multe categorii : e. secretostimulante (secretomotoare), dintre care unele acționează direct, printr-o slabă acțiune excitantă asupra bronșiilor, altele indirect, prin excitarea mucoasei stomacale, ceea ce declanșează un reflex secretoriu la nivelul bronșiilor și e. secretolitice, cu acțiune asupra însăși secreției traheo-bronșice, prin desfacerea unor legături proteo-glucidice sau a unor legături —S—S— din proteine, micșorînd astfel masa moleculară a componentelor secreției și implicit consistența și viscozitatea acesteia. E. secretostimulatoare indirecte (reflexe) se administrează pe cale bucală, celelalte categorii prin inhalație de vapori sau aerosoli, sau tot pe cale bucală. În general nu se poate face o delimitare netă între diferitele clase de e., unele acționînd prin mai multe din mecanismele amintite.

E. secretostimulatoare

Din această categorie sînt de amintit :

Sărurile de amoniu ale acizilor anorganici sau organici: clorura de amoniu, carbonatul de amoniu, citratul de amoniu etc. Acestea declanșează reflex secreția bronșică, prin excitarea mucoasei stomacale. Sînt contraindicate în cazuri de uremie sau insuficiență hepatică.

Iodurile de sodiu sau potasiu. Acestea acționează atît direct (eliminare parțială prin bronșii) cît și reflex, prin excitarea mucoasei stomacale. Trebuie însă avute în vedere interferențele cu glanda tiroidă.

Ipeca (rădăcina de *Uragoga ipecacuanha*) acționează reflex prin acțiunea vomitivă a emetinei conținute.

Saponine glicozide cu structură sterolică din diferite plante.

Uleiuri eterice din eucalipt, benzoe etc. se administrează sub formă de aerosoli inhalați.

Gliceringuaiacolat (Trecid) : prisme rombice cu punct de topire 78,5—79°C, solubile în apă. Se obține prin condensarea guaiacolului cu glicerin-α-monoclorhidrină în mediu bazic :

$$o\text{-}C_6H_4(OCH_3)OH + ClCH_2-CHOH-CH_2OH \xrightarrow{HO^-}$$

$$\rightarrow o\text{-}C_6H_4-(OCH_3)-O-CH_2-CHOH-CH_2OH$$

gliceringuaiacolat

Acționează prin iritarea mucoasei gastrice. Are și o slabă acțiune miorelaxantă.

E. secretolitice

Acestea, așa cum s-a arătat, mărește fluiditatea secrețiilor, îmbunătățind calitățile reologice (de curgere) ale acestora. Sub acest raport, orice e. cu efect secretostimulant are implicit și un efect secretolitic prin diluarea exudatelor (unii consideră de aceea sărurile de amoniu și iodurile ca „secretolitice").

Sînt de luat în considerație ca secretolitice autentice acele e. care acționează asupra masei moleculare a componentelor secreției, micșorînd-o. În această categorie se consideră :

Acetilcisteina (Mucomyst, Mucosolvin) : cristale, punct de topire 107...107,5°C. Se obține prin acetilarea cistinei cu anhidridă acetică în mediu bazic, urmată de reducerea legăturii —S—S— din produsul acetilat, cu pulbere de zinc :

$$HOOC-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[-2AcOH]{+2AcO,\ HO^-}$$

cistină

$$\rightarrow HOOC-\underset{\underset{NHAc}{|}}{CH}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{\underset{NHAc}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[Zn]{[H]}$$

$$\rightarrow 2\,HS-CH_2-\underset{\underset{NHAc}{|}}{CH}-COOH$$

acetilcisteină

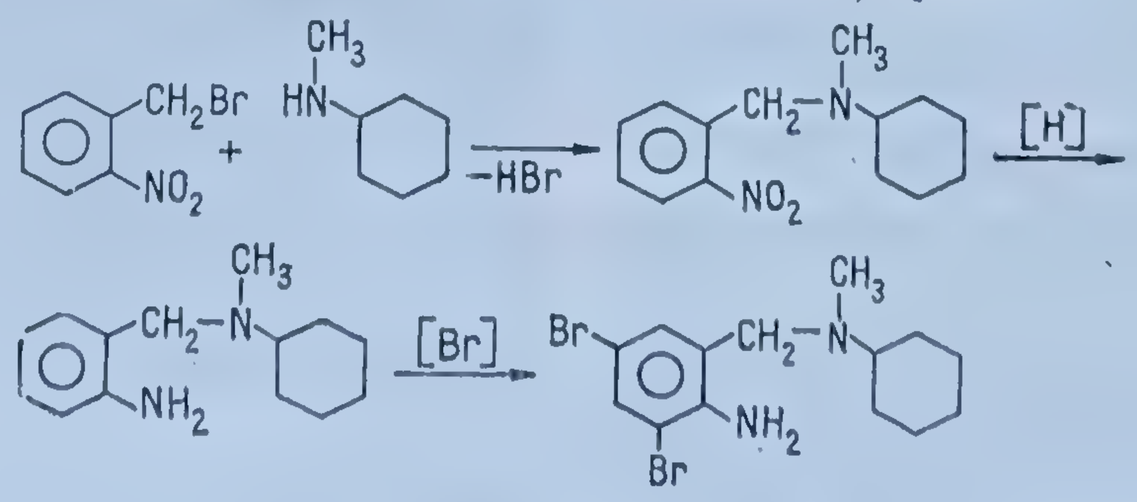
Acțiunea acetilcisteinei se bazează pe reducerea unor legături —S—S— din moleculele de proteină ale exudatului bronșic. În mod analog acționează și

Carboximetilcisteina (Rhinotiol) : cristale, punct de topire 204...207°C. Se obține din cisteină, după protejarea grupei amino, prin condensare cu acid monocloracetic, după care grupa protectoare se elimină :

$$HOOC-CH_2-S-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

carboximetilcisteina

Bromhexin (Bisolvon) (2-amino-3,5-dibrombenzil)-*N*-metil-ciclohexilamina : se administrează sub formă de clorhidrat, cristale cu punct de topire 237,5...238°C. Este un e. cu acțiune complexă. Se obțin din 2-nitro-bromura de benzil și *N*-metilciclohexilamină, urmată de reducerea grupei nitro la grupă amino și apoi bromurare :



bromhexin (bază)

Bromhexinul are o acțiune asemănătoare emetinei din *Ipeca*, dar fără o serie de acțiuni secundare ale acesteia din urmă asupra respirației și circulației sangvine.

Bibl.: Ciorănescu, Ecaterina, *Medicamente de sinteză*, ed. a II-a, Ed. Tehnică, București, 1966; Stroescu, V., *Farmacologie clinică*, ed. a II-a, Ed. Medicală, București, 1977.

EXPERIMENT (experimentare), serie de investigații (experiențe, determinări) făcute în scopul de a obține un răspuns într-o problemă dată. Experimentul poate fi simplu sau complicat și se realizează prin încercări succesive sau paralele, denumite experiențe sau determinări. ($\sum_{1}^{N}$ experiențe = Experiment). O experimentare poate fi chimică, fizică sau psihologică; se poate face pe obiectul de cercetat sau pe un model, care la rîndul lui poate fi fizic sau abstract. *(v. Planificarea experiențelor)*.

EXPLOZIE, proces căruia îi corespunde o degajare rapidă de căldură sau o creștere bruscă a presiunii, însoțită de un zgomot caracteristic, din cauza vitezei mari cu care se produce reacția de combustie care o generează. E. astfel definită presupune trecerea unei unde de combustie (subsonică) sau de șoc (supersonică) printr-un amestec de combustibil și oxidant, cu compoziția corespunzătoare unei deflagrații sau detonații. Combustibilul poate fi sub formă gazoasă, de vapori sau de ceață, lichidă, sub formă de pulbere suspendată în aer sau în oxigen, sau hibridă, adică gaz combustibil și pulbere în amestec cu oxidantul, sub formă gazoasă, precum și sub formă solidă, cu oxidantul înglobat. Unele substanțe instabile pot exploda și fără oxidanți, prin descompunere, în anumite condiții de temperatură și presiune, ca de exemplu: acetilena și omologii săi, ozonul, hidrazina, azometanul, oxidul de etilenă, fulminatul de mercur, nitroderivații aromatici, azotatul de amoniu ș.a. Substanțele solide explozive conțin oxidantul înglobat și sînt de două feluri: *pulberi explozive* și *explozivi*. **Pulberile explozive**, formate din azotat de potasiu (donorul de oxigen), 75% gr., sulf, 10% gr., și cărbune de lemn, 15% gr., care sînt combustibilii. O altă compoziție de pulbere explozivă este formată din 70—75% gr. azotat de sodiu, 10—15% gr. cărbune de lemn și 9—15% gr. sulf. Azotatul de sodiu cedează oxigenul mai încet decît cel de potasiu. Aprinderea se face cu fitil sau capse cu fulminat. Se folosesc pentru cartușe și în carierele de piatră nu prea dură.
Explozivii sînt esteri ai acidului azotic cu glicerina sau cu glicolul, cu celuloze, sau nitroderivați aromatici (trinitrofenolul sau acidul picric, trinitrotoluenul sau trotilul, hexanitrodifenilamina ș.a.) Se folosesc ca explozivi minieri și pentru grenade, bombe etc. Viteza de detonație poate atinge valori de pînă la 8000 m/s. Se folosesc sub formă solidă sau chiar lichidă. Este de menționat că e. și detonațiile în explozivii solizi, cu oxigenul înglobat, față de amestecurile gazoase, de particule solide suspendate în oxidant sau amestecurile hibride, au particularitățile lor privind amorsarea e., energia minimă de aprindere și tipul amorsei. E. și detonațiile se produc în spații închise sau deschise.
Denumirea de e. este folosită și în procese care nu presupun trecerea unei unde de combustie prin masa amestecului, ca de exemplu spargerea unui recipient sub presiune, a unui disc de rupere etc.
Procesele de combustie se împart, după modul în care se produc, în următoarele categorii:
a) procese de combustie normală, care se produc cu o viteză de 0,1—5 m/s și la care amestecul combustibil înaintează spre frontul flăcării;
b) procese de combustie explozive, în care unda de combustie, susținută de reacția de ardere, cu o viteză de pînă la 100 m/s, înaintează în amestecul combustibil, producînd deflagrații, și altele, în care, unda de combustie, susținută tot de reacția de ardere, într-o undă de șoc puternic comprimată, înaintează în amestecul combustibil cu viteză supersonică, de cca 1800 m/s, producînd detonații. După alte surse de literatură, clasificarea proceselor care se pot produce în amestecuri combustibile, în limite adecvate producerii fenomenului, pot fi: ardere laminară, cu viteze de 0,1—2 m/s, deflagrații care se produc în spații deschise, cu viteze de 3,5—15 m/s și care pot da o ușoară suprapresiune, incapabilă de exemplu să spargă geamurile, e. în spații închise sau deschise, care se propagă cu viteze de pînă la 300 m/s, și detonații care se propagă cu viteze supersonice, funcție de natura amestecului și a combustibilului. Între cele două clasificări nu există deosebiri esențiale. În vol. IV au fost prezentate e. de tip „deflagrație", în gaze și în pulberi suspendate. În cele ce urmează se prezintă e. de tip detonație.
Detonația este o undă de șoc susținută de energia reacției chimice, într-un mediu exploziv, puternic comprimat în undă, care se propagă cu viteze de ordinul kilometrilor pe secundă. Propagarea flăcării în tuburi sau în spații largi (recipiente, clădiri, nori de vapori etc.) arată că, în anumite condiții, unda de combustie se poate transforma într-o undă de detonație. Fenomenul este marcat de apariția unei flăcări și a unei detunături caracteristice exploziei. Detonația se poate produce de exemplu într-un tub cu diametrul constant (și mai mare decît diametrul critic de stingere), închis la un capăt și umplut cu un amestec inflamabil. În anumite condiții, dacă se aprinde amestecul la capătul închis, unda de combustie, care se deplasează cu viteză mică, se accelerează rapid într-o undă de detonație, a cărei viteză rămîne constantă pe toată lungimea tubului. Uneori se observă schimbări discontinui de viteză, de la propagarea lentă a flăcării, pînă la viteze de detonație. Detonația, odată amorsată, se propagă cu viteză constantă, indiferent de diametrul tubului, este puțin influențată de schimbările temperaturii sau ale presiunii inițiale a amestecului detonant, sau de faptul că aprinderea se face la capătul închis sau deschis, dar este dependentă de compoziția chimică a gazului și de concentrația sa în amestec. În afara detonațiilor care se produc în țevi, se pot produce și „detonații sferice" în rezervoare, recipiente, nori de vapori combustibili, în care se află amestecuri combustibile de gaze, de pulberi sau de amestecuri hibride.
Descrierea fenomenului de detonație. Gazele de ardere produse printr-un proces normal al undei de combustie au un volum de 5—15 ori mai mare decît gazele nearse și acționează ca un piston de gaze arse. Acest piston împinge gazele nearse înainte spre flacără și prin comprimare le încălzește. Fiecare undă, mărind temperatura gazelor, mărește totodată și viteza lor de ardere. Aceste efecte cumulative creează o turbulență în gazele nearse, care contribuie suplimentar la creșterea vitezei de ardere și la accelerarea undei de compresie. În acest fel se produce un șoc, care este destul de puternic ca să aprindă gazele nearse. Zona de reacție din fața acestui șoc împinge în față în mod continuu unda de compresie, care la rîndul său menține unda de șoc, rezultînd o undă de detonație stabilă. Diferența față de unda de combustie, în care menținerea arderii este datorată difuziunii, este că în mediul compresibil de gaz (sau gaz cu pulbere în suspensie) se formează o undă de șoc, care se menține datorită energiei reacției chimice. Transformarea undei de combustie în detonație are loc la o anumită distanță, z, de locul de aprindere a amestecului, de la capătul închis al tubului, numită distanță de inducție sau de predetonație. Timpul necesar transformării undei de combustie în detonație, τ_i, la care se adaogă diametrul tubului, D, constituie mărimi caracteristice pentru un amestec detonabil. În tabelul 1 este dată influența diametrului tubului asupra distanței z de predetonație, pentru unele amestecuri, ținînd seama și de presiunea și temperatura de lucru. Timpul de inducție, τ_i, poate fi calculat și cu ajutorul ecuației:

$$\tau_i = 4{,}4 \times 10^{-14} \exp.\,(21240/T_0)\,(C_3H_8)^{0{,}57}(O_2)^{-1{,}22}(s) \quad (1)$$

pentru amestecurile de propan cu oxigen și argon, la temperaturi de 1250—1700 K și presiuni de 2—15 bari, pentru temperatura inițială T_0 și concentrația reactanților exprimată

Tabelul 1

Influenţa diametrului tubului, presiunii şi temperaturii asupra distanţei de inducţie

Nr. crt.	Amestecul	D, cm	p, bari	$T°$, C	z, cm
1	$CS_2 + 3O_2$	6,5—7	1	20	48
		16	1	20	52
		24	1	20	58
		34	1	20	84
		43	1	20	105
		54	1	20	131
2	$H_2 + 0{,}5O_2$	25	1	20	70
		25	2	20	60
		25	3	20	52
		25	4	20	44
		25	5	20	35
		25	6	20	20

Tabelul 2

Limite de detonaţie

Nr. crt.	Amestecul	Limita inferioară	Limita superioară
		% vol. de combustibil	
1	$H_2 - O_2$	15	90
2	H_2 — aer	18,3	59
3	$CO - O_2$ — umed	38	90
4	$CO - O_2$ — bine uscat	—	83
5	$(CO + H_2) - O_2$	17,2	91
6	$(CO + H_2)$ — aer	10	59
7	$NH_3 - O_2$	25,4	75
8	$C_3H_8 - O_2$	3,2	37
9	$i\text{-}C_4H_{10} - O_2$	2,8	31
10	$C_2H_2 - O_2$	3,5	92
11	C_2H_2 — aer	4,2	50
12	$C_4H_{10}O - O_2$	2,6	40
13	$C_4H_{10}O - O_2$	2,8	4,5

în moli/cm³. În calculele efectuate τ_i a fost definit ca timpul care corespunde la viteza de reacţie maximă a CO cu atomii de oxigen, sau cu durata atingerii creşterii maxime a temperaturii ori a presiunii. Ambele variante dau rezultate echivalente.

Limitele de detonaţie. Limitele de detonaţie, inferioară şi superioară, L_{ia} şi L_{is}, sînt mai restrînse decît cele de inflamabilitate, aşa cum se poate vedea din tabelul 2. O serie de factori pot influenţa limitele de detonaţie, mărind sau micşorînd domeniul de detonabilitate, pînă la împiedicarea producerii lui. Energia de amorsare are un anumit rol în mărirea domeniului de detonabilitate, cu creşterea ei în anumite limite, mai ales la detonaţiile în pulberi. Pentru a se exclude această influenţă, determinările limitelor se fac cu o energie de amorsare de 10 000 jouli, deşi unele amestecuri au nevoie de numai cîţiva milijouli. Distanţa de predetonaţie, z, creşte cu temperatura, dacă presiunea şi diametrul tubului rămîn constante. Pentru amestecurile de H_2 cu O_2 şi de CH_4 cu O_2, distanţa de inducţie creşte de la 60 la 100 cm, în intervalul de temperatură de la 20 la 360°C. Dacă se procedează invers, mărind presiunea, distanţa de predetonaţie scade. Limitele de detonaţie sferică depind mult de modul şi energia sursei de aprindere. În general, limitele de detonaţie sferică sînt mai înguste decît cele ale detonaţiei liniare. Dacă energia sursei este mare (sursă electrică sau o substanţă explozivă solidă) atunci se obţin limite de detonaţie apropiate de cele liniare. Deoarece volumul în care are loc detonaţia sferică este mare creşterea presiunii influenţează de asemenea limitele de deto-

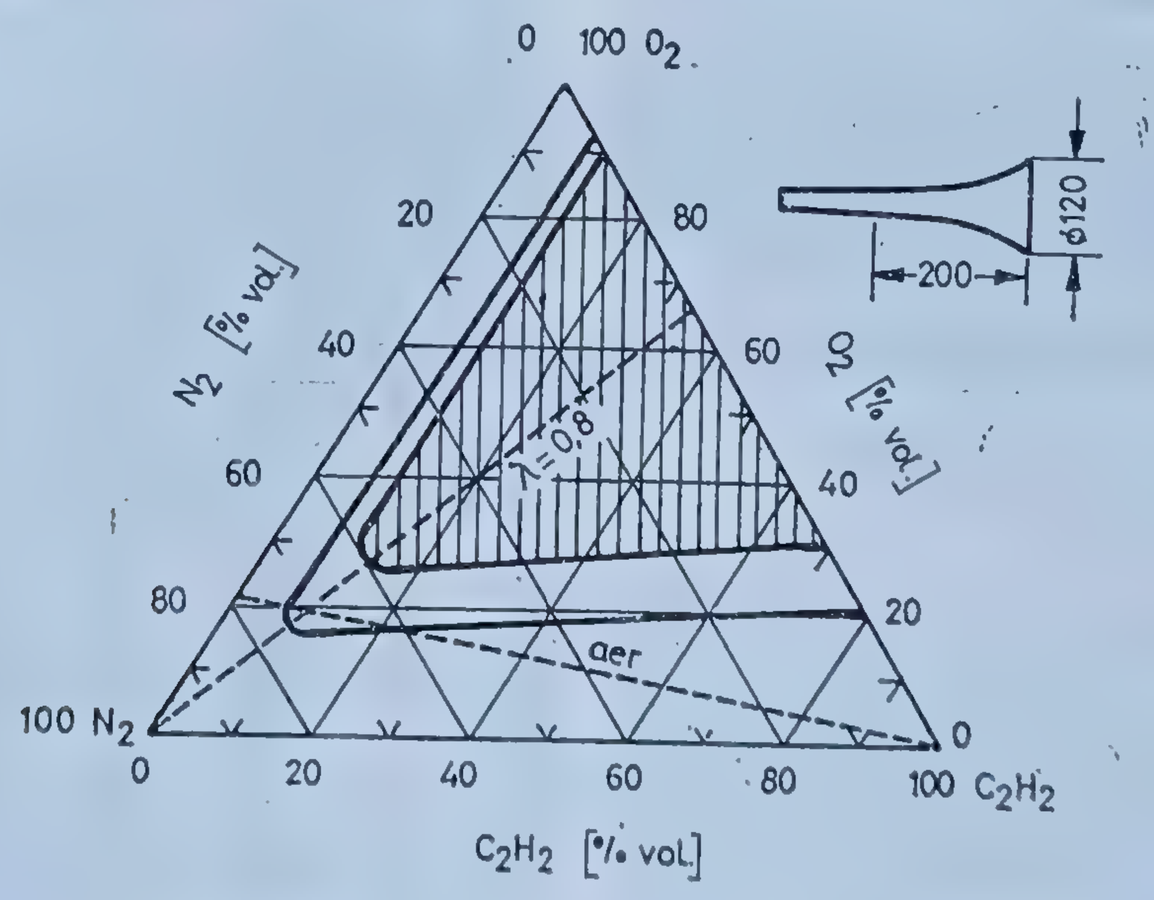


Fig. 1. Domeniul de detonaţie a amestecului $C_2H_2/O_2/N_2$ într-un vas de 350 l. Amorsarea detonaţiei s-a făcut prin detonaţia liniară a aceluiaşi amestec în tub cu diametrul de 28 mm lărgit sub formă de pîlnie la 120 mm :

Φ = (% combustibil/% combustibil la compoziţia stoechiometrică) = 1,
iar diametrul minim pentru propagarea detonaţiei
d_0 = 28 mm.

naţie. În fig. 1 sînt date limitele de detonaţie ale amestecurilor $C_2H_2/O_2/N_2$, în bombe de 350 litri, prin aprindere cu detonaţie liniară, în tub cu diametrul de 28 mm, lărgit sub formă de pîlnie la 120 mm. Viteza de detonaţie se situează, pentru amestecurile stoechiometrice, în jurul a 1800—2000 m/s. Natura combustibilului şi compoziţia amestecului detonabil au cea mai mare influenţă asupra vitezei de detonaţie. Aceasta înseamnă de fapt că în tuburi cu acelaşi diametru, viteza de detonaţie poate avea diverse valori pentru acelaşi combustibil, corespunzător concentraţiei sale în amestecul detonabil. În fig. 2 este dată variaţia vitezei de detonaţie cu compoziţia

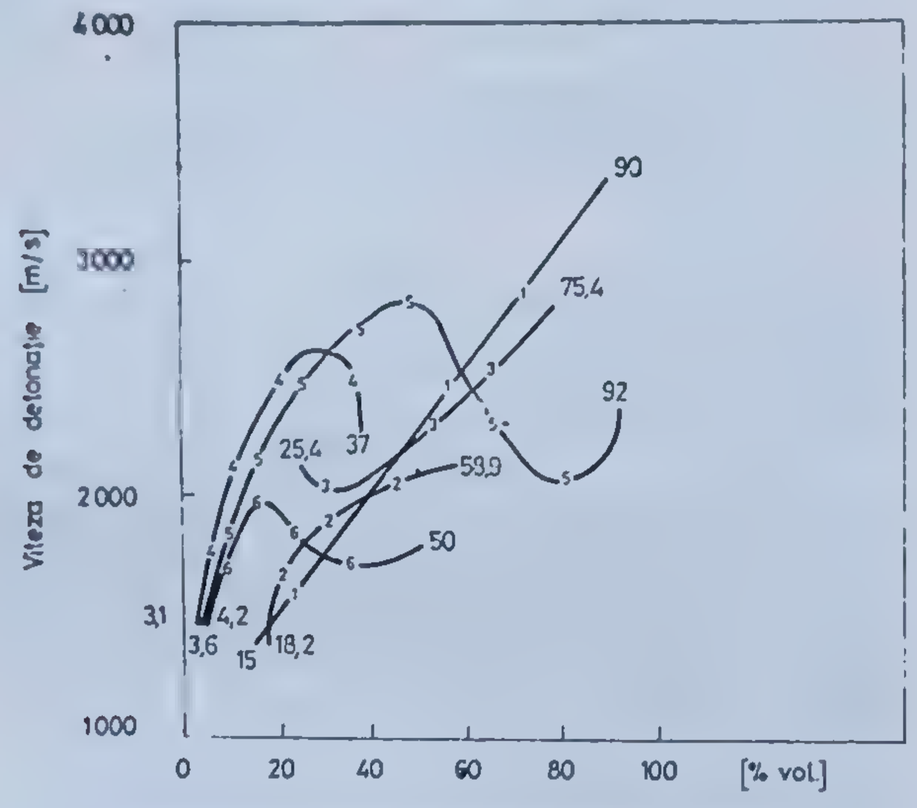


Fig. 2. Vitezele de detonaţie ale unor amestecuri :
1 — amestecuri de hidrogen cu oxigen ; 2 — hidrogen-aer ; 3 — amoniac-oxigen ; 4 — propan-oxigen ; 5 — acetilenă-oxigen ; 6 — acetilenă-aer.
În extremităţile curbelor, limitele inferioară şi superioară de detonaţie.

a diverşilor combustibili, în interiorul limitelor de detonaţie. Presiunea de detonaţie este în general de două ori mai mare decît cea de deflagraţie, avînd valori cuprinse între 10 şi 25 bari. Cea mai mare influenţă asupra presiunii de detonaţie o are viteza de detonaţie deci compoziţia şi natura combustibilului. În tabelul 3 sînt date presiunea p_2 şi temperatura T_2 K de detonaţie ale unor amestecuri detonabile, precum şi vitezele de detonaţie determinate experimental şi prin calcul, iar în fig. 3 este dată presiunea de detonaţie, funcţie de viteza de

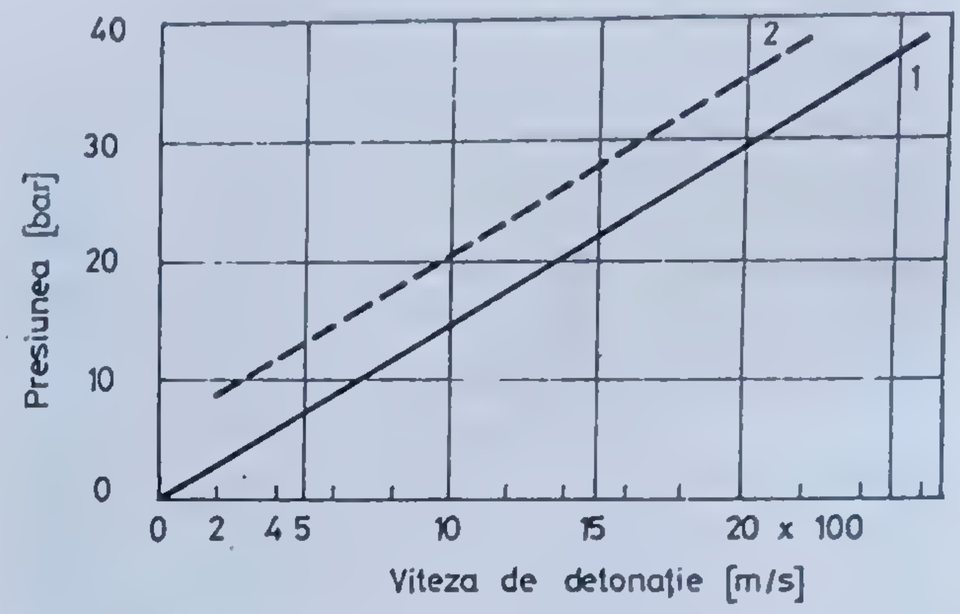


Fig. 3. Relaţia presiune-viteză de detonaţie, în ţevi cu diametrul între 100—400 mm şi lungimea de 30 m :
1 — conducte închise la un capăt ; 2 — conducte închise la ambele capete.

detonaţie, pentru conducte cu lungimea de 30 m, cu diametrul cuprins între 100 şi 400 mm, închise la unul sau la ambele capete. Unda de detonaţie este în realitate o undă de şoc urmată de aproape de o undă de combustie. Aşadar, detonaţia constă dintr-o autoaprindere produsă fără întrerupere în spatele undei de şoc, întreţinută ea însăşi prin energia de combustie. Undele de şoc sînt caracterizate prin gradienţi foarte mari de temperatură, presiune şi densitate, într-o zonă care separă două stări stabile din punct de vedere aero- şi termodinamic. Din această cauză, un volum de gaz, măturat de o undă de şoc, trece ireversibil dintr-o stare în alta. Grosimea undei în care se desfăşoară procesele este aşa de mică încît poate fi asimilată cu o discontinuitate în urma căreia, presiunea, temperatura, energia, densitatea şi entropia suferă variaţii instantanee de la o stare la alta. Păstrînd indicele 1 pentru condiţiile de stare ale gazelor nearse şi 2 pentru cele arse, şi notînd cu ρ — densitatea, cu p — presiunea, cu $\varkappa$ — raportul căldurilor specifice şi cu q — căldura rezultată din ardere, pe baza ecuaţiilor generale de conservare de masă,

Tabelul 3

Vitezele de detonaţie, determinate experimental şi prin calcul, temperatura şi presiunea finală de detonaţie

Nr. crt.	Compoziţia amestecului detonant	w_d experim. m/s	w_d calculat m/s	p_2 bari	T_2 K
1	$2H_2 + O_2$	2819	2806	18,05	3583
2	$(2H_2 + O_2) + O_2$	2314	2302	17,4	3390
3	$(2H_2 + O_2) + 3\,O_2$	1022	1025	15,3	2970
4	$(2H_2 + O_2) + 3\,N_2$	2055	2033	15,63	3003
5	$(2H_2 + O_2) + 5\,N_2$	1822	1850	14,30	2685
6	$(2H_2 + O_2) + 2\,H_2$	3273	3354	17,25	3314
7	$(2H_2 + O_2) + 4\,H_2$	3527	3687	15,07	2976
8	$(2H_2 + O_2) + 6\,H_2$	3532	3470	14,18	2650
9	H_2(= 80% vol.) + O_2 (= 20% vol.)	3390	3427	17,31	3439
10	H_2 (= 66,7% vol.) + O_2 (= 33,3% vol.)	2825	2825	18,06	3678
11	H_2 (= 33,3% vol.) + O_2(= 66,7% vol.)	—	1040	15,32	3031
12	$(2H_2 + O_2) + 1{,}5\,He$	3010	3200	17,60	3412
13	$(2H_2 + O_2) + 5\,He$	3160	3013	16,32	3097
14	$(2H_2 + O_2) + 1{,}5\,Ar$	1050	2117	17,00	3412
15	$(2H_2 + O_2) + 5\,Ar$	1700	1702	16,32	3097

de moment, de energie și de stare, se ajunge la ecuația Hugoniot :

$$q = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1}\right) - \frac{1}{2}(p_2 - p_1)\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right). \quad (2)$$

Reprezentarea grafică a ecuației (2) dă toate valorile posibile ale lui $1/\rho_2$ și p_2 pentru valori date (cunoscute) ale lui $1/\rho_1$ și p_1, la o anumită valoare a căldurii de reacție q (fig. 4). Fa-

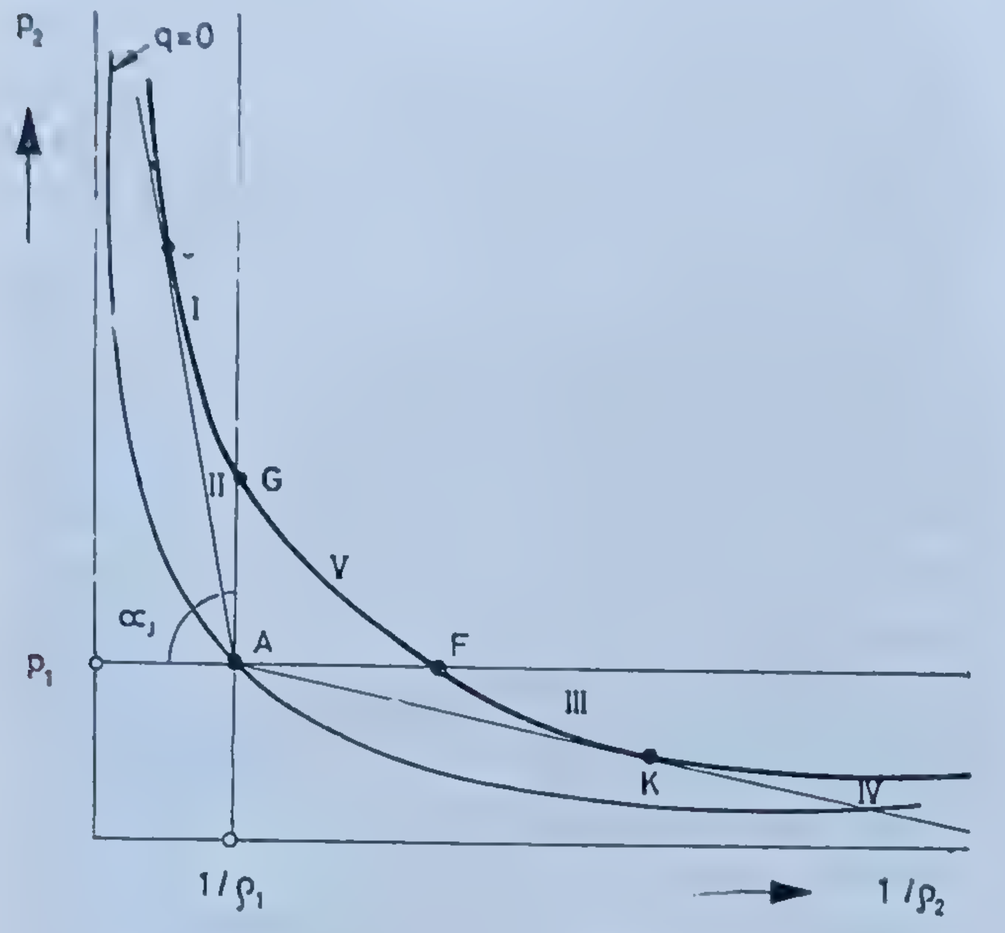


Fig. 4. Reprezentarea grafică a ecuației Hugoniot și cele 5 regiuni.

miliile de soluții se află în această diagramă, în coordonate p_2 și $1/\rho_2$. Punctul A de pe curbă reprezintă condițiile inițiale, p_1 și $1/\rho_1$. Pentru fiecare valoare a lui q corespunde o curbă de formă hiperbolică. Dacă din punctul A se duc tangente la hiperbolă și perpendiculare la axele de coordonate, se obțin cinci regiuni notate cu numere romane. Dacă se pune condiția ca în punctul J de pe curba Hugoniot, viteza gazelor arse să fie egală cu viteza sunetului în gazele arse, $w_2 = c_2$, diversele regiuni se pot caracteriza în felul următor :

Regiunea I. Detonație puternică dacă $p_2 > p_1$;

Regiunea II. Detonație slabă dacă $p_2 < p_J$;

Regiunea III. Deflagrație slabă, cînd $p_2 > p_K$, respectiv $\left(\frac{1}{\rho_2} < \frac{1}{\rho_1}\right)$;

Regiunea IV. Deflagrație puternică dacă $p_2 < p_K$; $\left(\frac{1}{\rho_2} > \frac{1}{\rho_1}\right)$.

Structura undei de detonație. Așa cum s-a arătat mai înainte, unda de detonație constă într-o undă de șoc care se deplasează cu viteza w_1, avînd în spate gazele comprimate și încălzite. După aceasta începe reacția chimică, care, pe măsura desfășurării ei, mărește temperatura, iar densitatea și presiunea scad pînă se atinge echilibrul de reacție. Urmează o zonă de rarefacție a gazului, după care, pe baza energiei degajate din reacția chimică, unda de șoc este din nou susținută. Unda de detonație fiind o discontinuitate, nu se pun restricții între unda de șoc și locul de generare a energiei care o susține.

În fig. 5 este reprezentată grafic distribuția temperaturii, a presiunii și a densității în spatele undei de șoc. Unda de șoc este cuprinsă între planurile 1 și 2. La o distanță de aproxi-

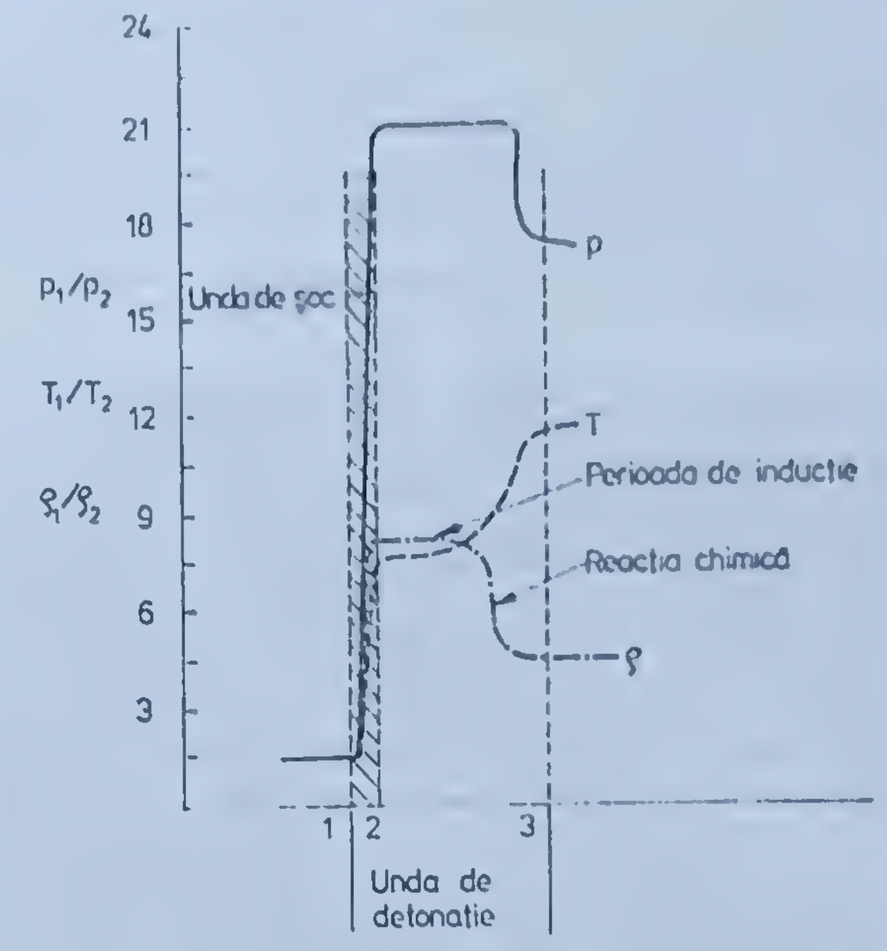


Fig. 5. Variația parametrilor fizici printr-o undă de detonație.

mativ 10 mm este situat planul 3, care corespunde cu punctul J din fig. 4, de unde reîncepe unda de șoc, pe baza energiei reacției chimice. Din valoarea vitezei gazelor nearse, w_1, și din relațiile privind unda de șoc sau din tabele se pot calcula condițiile pentru punctul 2.

Rezultatele obținute pe amestecul 20 % H_2—aer arată următoarele : prin trecerea prin unda de șoc la planul 3, presiunea gazului se micșorează de aproximativ 2 ori, temperatura se dublează iar densitatea scade de aproximativ 3 ori. După planul 3, pe măsură ce reactanții se epuizează, viteza de reacție se micșorează, temperatura, presiunea și densitatea scad, tinzînd spre valori asimptotice. Zona de reacție se limitează la cca 10 mm, iar timpul de reacție, τ_r, necesar pentru terminarea combustiei, poate fi apreciat cu ajutorul ecuației :

$$x = \tau_r c_f = \tau_r \sqrt{\frac{8RT_2}{\pi G_m}} \quad (3)$$

în care c_f este viteza medie a moleculelor gazului. Considerînd $G_m = 60$, T_2 aproximativ 2000 K și $x = 1$ cm se obține ca ordin de mărime milisecunda.

Detonații în pulberi combustibile. Există asemănări evidente între detonațiile în gaze și cele în pulberile combustibile. În primul rînd viteza flăcării în pulberile suspendate în oxidant (aer, oxigen etc.) este egală cu viteza sunetului în produsele gazoase, iar unda de combustie este precedată de o undă de șoc. Aceasta înseamnă că viteza de propagare a undei de detonație în pulberi, este de ordinul miilor de metri pe secundă. Cu toate că experimental se obțin detonații stabile în conducte lungi, nu s-a stabilit încă, dacă în industrie asemenea fenomene au loc. Majoritatea cazurilor semnalate se referă la detonațiile din galeriile minelor de cărbuni (unde pot exista și amestecuri hibride) mai lungi de 100 m, inițiate de

surse de aprindere foarte puternice, care, ele însăşi sînt capabile să provoace unde de şoc. Oricum, detonaţiile produse în industrie trec toate prin faza de deflagraţie. Presiunea de detonaţie în pulberi este de 2—3 ori mai mare deci la deflagraţii (în care rareori se depăşeşe 10 bari), ceea ce face ca detonaţiile să fie mult mai primejdioase. Presiunea maximă de detonaţie se amplifică atunci cînd aerul este înlocuit cu oxigen, sau în amestecuri hibride. Diametrul de stingere al conductelor în care au loc detonaţii în pulberi nu este de ordinul milimetrilor (ca la gaze) ci de ordinul centimetrilor. Determinările experimentale efectuate cu pulberi combustibile arată o dependenţă a atingerii parametrilor de detonaţii, funcţie de lungimea conductei. Aşa, de exemplu, în fig. 6

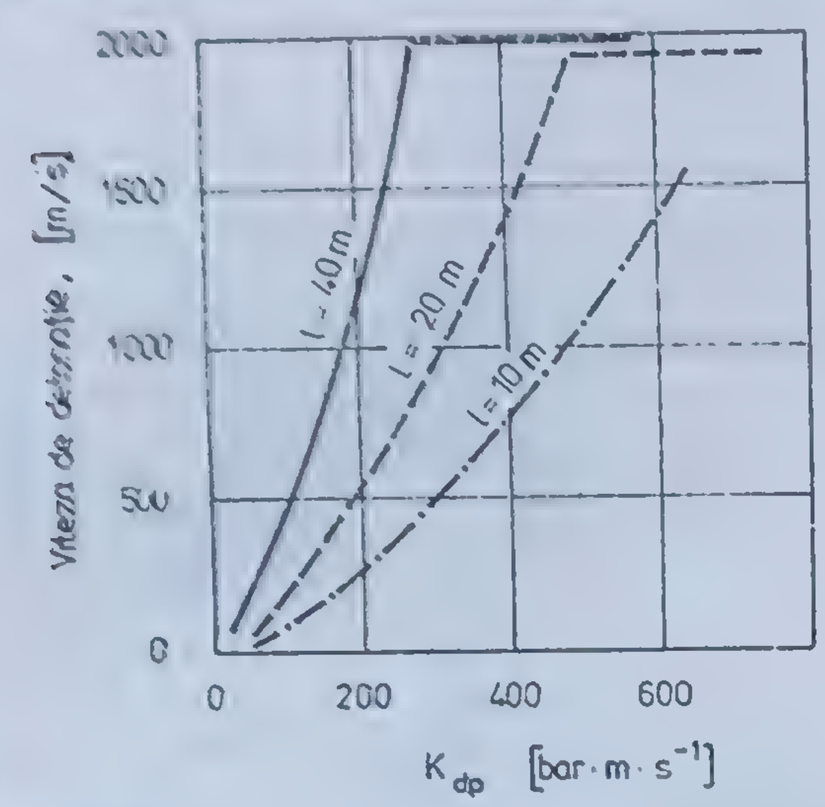


Fig. 6. Mărimile de detonaţie în conducte cu diametrul de 400 mm şi diverse lungimi. Amorsarea detonaţiei în pulberile combustibile, cu flacără, la capătul închis.

este reprezentată severitatea detonaţiei, K_{dp}, funcţie de presiunea maximă de detonaţie şi de viteza de detonaţie (fig.7), pentru conducte cu diametrul de 400 mm (iniţierea la capătul închis) şi lungimi de 10, 20 şi 40 m. Determinările au fost

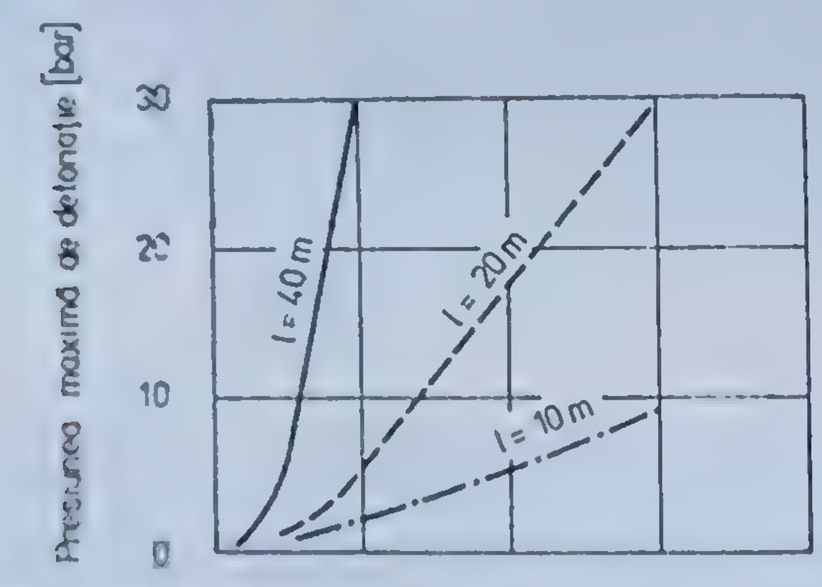


Fig. 7. Variaţia detonaţiei funcţie de presiunea de detonaţie, pentru conducte cu diametrul de 400 mm şi lungimi diferite.

efectuate cu următoarele pulberi: praf de cărbune cu $K_{dp} = 85$ bar · m · s^{-1}; metilceluloză cu $K_{dp} = 130$; pulbere de zahăr cu $K_{dp} = 160$; rumeguş de lemn cu $K_{dp} = 230$; pigmenţi cu $K_{dp} = 300$ şi pulbere de aluminiu cu $K_{dp} = 550$ bar · m · s^{-1}.

Turbulenţa, factor principal în atingerea vitezei de detonaţie. Funcţie de condiţiile iniţiale şi de cele limită, acelaşi amestec combustibil poate arde cu viteze care diferă între ele cu mai multe ordine de mărime. De exemplu, viteza de ardere a flăcărilor laminare în amestecuri stoechiometrice ale celor mai multe hidrocarburi comune, în amestec cu aer sau cu oxigen este de ordinul a 50 cm/s, pînă la cîţiva m/s. În condiţii adecvate, aceleaşi amestecuri pot susţine flăcări turbulente rapide, cu viteze de ordinul zecilor de m/s, denumite deflagraţii. Uneori aceste flăcări de deflagraţie trec spontan în detonaţii cu viteza tipică de 1800 m/s, în aceleaşi amestecuri stoechiometrice. În cele ce urmează se va analiza modul în care se accelerează flăcările turbulente şi tranziţia vitezei flăcării turbulente de la deflagraţii la detonaţii (TDD). Accelerarea flăcărilor se face prin crearea unei turbulenţe ridicate, cu ajutorul obstacolelor aşezate în tuburi, în calea flăcărilor. Acestea creează o deplasare a curgerii în gazul nears, înaintea propagării flăcării, gradienţi de viteză mai severi şi intensităţi ale turbulenţei mai înalte în straturile întreţăiate. Ca urmare, au fost observate viteze ale flăcărilor, de ordinul zecilor de metri pe secundă şi transformări spontane ale deflagraţiei în detonaţie (TDD). Creşterea vitezei normale de ardere la cea de deflagraţie şi apoi a acesteia la cea de detonaţie se poate constata prin zgomotul de explozie, auzit de 2 ori şi prin creşterea presiunii în 2 salturi. Creşterea turbulenţei se face în principiu cu discuri găurite, montate echidistant în ţevi, pentru crearea unui „raport de blocaj", $\left(RB = 1 - \frac{d^2}{D^2}\right)$ de aproximativ 0,4 (d = diametrul discului, D = diametrul ţevii) şi cu spirale Scelkin (de exemplu, în tubul cu $D = 5$ cm, s-a montat o spirală Scelkin de 6,3 mm diametru, şi 5 mm pas şi $RB = 0{,}4$). În aceste tuburi cu diametre mari, de 5, 15 şi 30 cm, se poate produce o turbulenţă ridicată şi accelerarea flăcării pînă la viteze de detonaţie aşa cum se poate vedea din fig. 8, pentru ames-

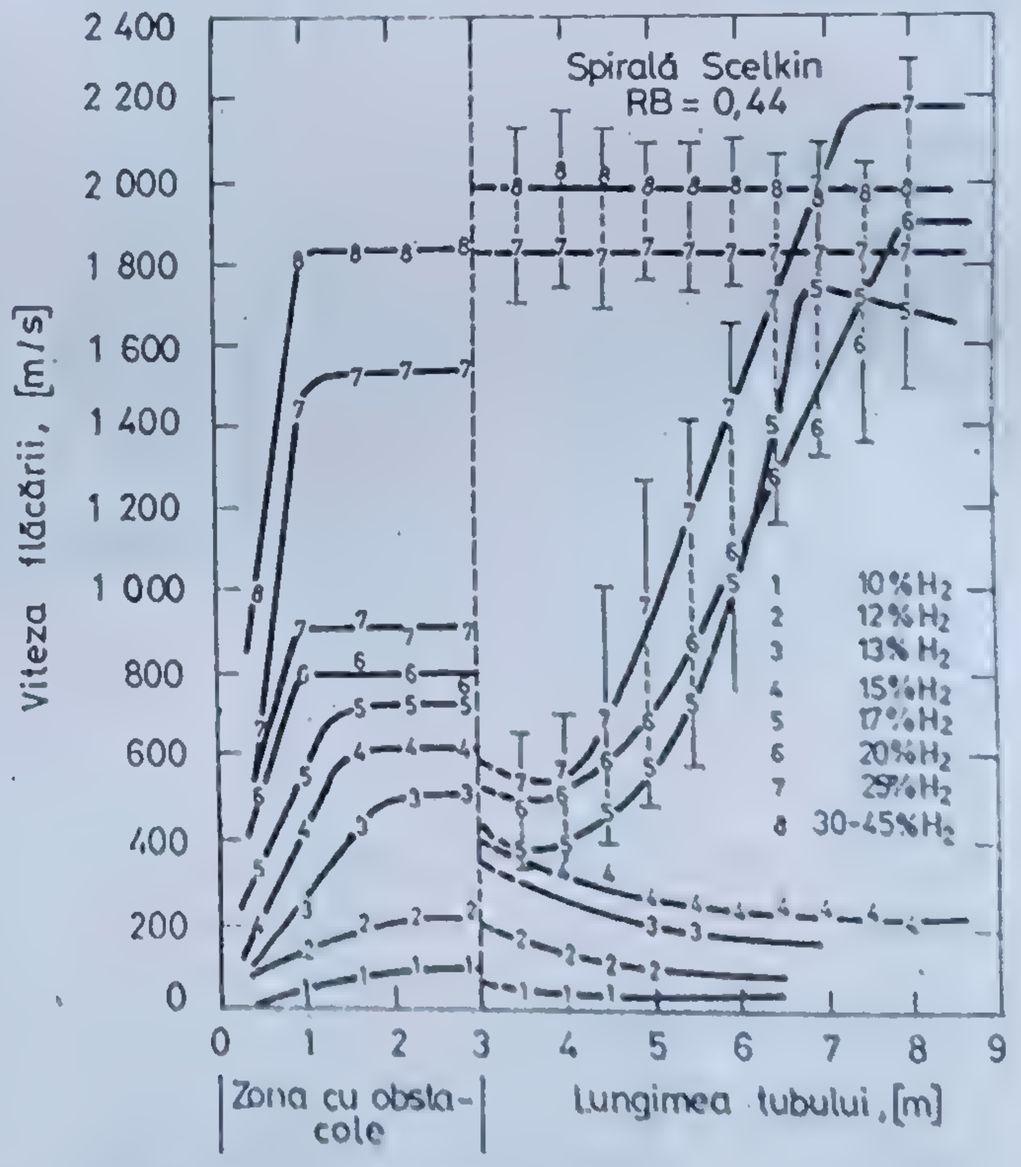


Fig. 8. Variaţia vitezei flăcării cu distanţa pentru amestecurile de aer cu hidrogen, în tuburi cu diametrul de 5 cm şi cu obstacole spirale Scelkin, pe lungime de 3 m.

tecurile hidrogen-aer, în tuburi cu $D = 5$ cm, şi spirale Scelkin cu $RB = 0{,}44$. Amestecurile cu mai puţin de 13% hidrogen se decelerează după parcurgerea zonei de creare a turbulenţei, iar cele cu peste 25—45% H_2 în amestec se accelerează la detonaţii. Pentru a stabili „numărul pericolului de detonaţie" sau o scală a ordinei susceptibilităţii de detonaţie a amestecurilor combustibile, a fost recunoscută importanţa mărimii „celulei de detonaţie", notată cu λ, care reprezintă scala „lungimii chimice" a procesului de detonaţie şi care poate fi corelată cu toţi parametrii dinamici. Între diametrul critic, d_c, şi celula de detonaţie există relaţia simplă, $d_c = 13\,\lambda$. Celula de detonaţie se poate determina experimental prin depunerile de cărbune pe o tablă lustruită, introdusă într-un tub în care se produce o detonaţie, şi poate avea lungimi, funcţie de raportul de echivalenţă Φ (% combustibil în amestec/ % combustibil la compoziţia stocchiometrică), de la 0,2—50 cm. Numărul pericolului de detonaţie (stabilit prin creşterea celulei de detonaţie) este următorul: acetilenă, hidrogen, etilenă, etan, propan, butan etc. O serie de experienţe au arătat că turbulenţa pentru TDD mai poate fi creată şi cu ajutorul unui ventilator. În sfîrşit, cercetări recente arată că, oricum, atingerea vitezei de detonaţie se face prin parcurgerea succesivă a vitezelor de ardere la deflagraţie şi apoi TDD şi că detonaţii se pot crea şi în nori de vapori explozivi, prin iniţiere directă, prin injecţia în nor a unui jet cald şi cu turbulenţă ridicată. Cercetările recente caută să producă direct detonaţii într-un amestec detonabil, prin metodele indicate mai înainte, cu ajutorul şicanelor sau al injecţiei de flăcări fierbinţi sau capse detonante puternice, în vederea unor noi aplicaţii industriale ale detonaţiilor. Metodele de prevenire a producerii detonaţiilor şi de oprire a propagării lor sînt similare cu cele de la deflagraţii, dar nu tot aşa de eficiente. În general, prevenirea formării amestecurilor detonante are cea mai mare importanţă industrială, celelalte măsuri de subpresurizare, depresurizare sînt absolut ineficiente şi inaplicabile la detonaţii. Există însă unele tipuri de opritoare de flăcări împotriva detonaţiilor, ca cele din fig. 9, şi cu o oarecare eficienţă împotriva undei de detonaţie; mai sînt şi unele tipuri de închizătoare hidraulice. În norii de vapori combustibili, atît deflagraţiile cît şi detonaţiile, odată amorsate, nu mai pot fi oprite sau atenuate.

Bibl.: Lewis, B., von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press Inc., New York, 1961; Freitag, Helmuth Heinz., *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr. 1965; Bartknecht, W., *Explosionen- Ablauff und Schutzmassnahmen*, Springer Verlag, Berlin, 1978; Vasiliev, A., Fiz. *Gorenia vzriva*, 1982, 18, 2, 132—136; Hjertager, B, H. *Combust. Sci. and Techn.*, 1982, 27, 159—170; Marshall, C, V., *Unconfined — vapor — cloud explosions*, *Chemical Engineering*, June, 1982, pag. 149—154. Lee, S. H. John, *Fast Flames and Detonations*, 1984, *Amer. Chem. Society*, 120—150; Cârloganu, C., *Combustii rapide în gaze şi în pulberi*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.

EXPLOZIE NUCLEARĂ, explozie care se produce printr-o reacţie de fisiune în lanţ necontrolată la atingerea masei critice a unui material fisionabil dintr-un dispozitiv nuclear, reactor nuclear sau bombă atomică ori din declanşarea unei reacţii de fuziune necontrolată dintr-o bombă termonucleară. E.n. poate fi produsă în scopuri militare, în scopuri paşnice ori accidental. În bombele atomice, spre deosebire de reactorii nucleari unde reacţia de fisiune în lanţ este controlată şi menţinută la un anumit nivel critic, reacţia de fisiune a nucleelor de ^{235}U sau ^{239}Pu este lăsată să se dezvolte brusc, ducînd la o explozie nucleară. Prin masa critică se înţelege cantitatea minimă de material fisionabil (^{235}U, ^{239}Pu) cu care este posibilă realizarea unei reacţii de fisiune în lanţ, iar prin dimensiuni critice ale unei zone active, se înţeleg acele dimensiuni care fac posibilă reacţia de fisiune în lanţ. De exemplu, masa critică a unui reactor nuclear care funcţionează pe bază de uraniu natural şi grafit (moderator şi reflector) este de cîteva zeci de tone iar a unei bombe atomice este de cîteva kilograme sau zeci de kilograme, pe cînd dimensiunile critice ale unui reactor sînt de cîţiva metri iar ale bombei atomice doar de circa 10 centimetri. Dimensiunile critice şi masa critică depind de mai mulţi factori, dintre care unul este forma geometrică a materialului fisionabil în care acesta se

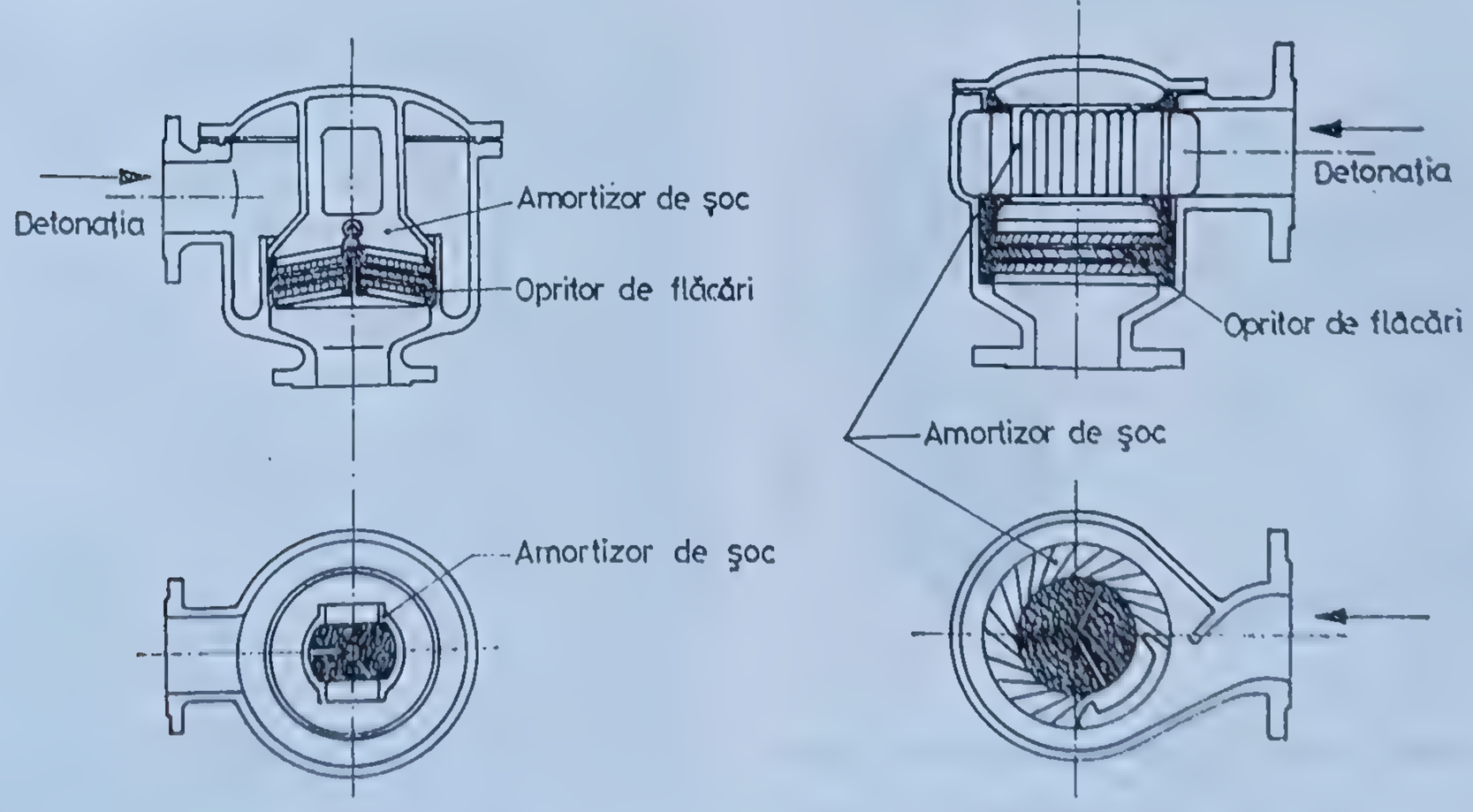


Fig. 9. Diverse tipuri de dispozitive de siguranţă cu opritoare de flăcări împotriva detonaţiilor.

află înainte de a atinge masa critică (forma geometrică a zonei active). Din calcule și din experiență s-a dovedit că forma geometrică cea mai avantajoasă, care asigură atingerea masei critice cu cantități minime, este sfera. De asemenea și dimensiunile critice vor fi, în acest caz, tot cele ale unei sfere. Pentru ca explozia unei bombe atomice să fie cît mai puternică, bomba se construiește cu mai multe compartimente, în care se introduc cantități subcritice de material fisionabil și care se pot reuni printr-o apropiere a lor la dimensiunile critice cu ajutorul unei mici explozii obișnuite, interne, care sfărîmă pereții despărțitori ai compartimentelor și permite atingerea masei supracritice și începerea reacției de fisiune în lanț necontrolată, adică explozia. Pentru ca reacția de fisiune în lanț să fie cît mai eficace, ea trebuie să cuprindă, în timp extrem de scurt, întreaga cantitate de material fisionabil. În acest sens, la proiectarea bombei se prevede în calcul ca fiecare generație de neutroni ce rezultă din fisiune, la un moment dat, să aibă „durate de viață" cît mai scurte posibile, de exemplu de ordinul $10^{-9}-10^{-8}$ s. În acest caz durata unei **e. n.** este de ordinul 10^{-6} s. Reactorul nuclear funcționează pe alt principiu, cu toate că aici cantitatea de material fisionabil este mult mai mare. În primul rînd, reactorul poate să aibă în mod special gîndită o geometrie „nesferică", care să permită atingerea masei critice la cantități mai mari și, în al doilea rînd, se introduc bare de cadmiu metalic sau de carbură de bor în zona activă (miezul reactorului) pentru a reduce sau crește voit coeficientul k de *multiplicare* a neutronilor, astfel ca reacția de fisiune să fie pusă sub control. Coeficientul de multiplicare a neutronilor de fisiune rezultă din raportul:

$$k = \frac{\text{neutroni rezultați din fisiune — neutroni pierduți în afara zonei active}}{\text{neutroni utilizați pentru fisiune}}$$

și care ne arată cîți neutroni eficace (termici) revin în medie la un act de fisiune, adică din totalul de neutroni rezultați dintr-o fisiune (circa 2 n) pot produce un nou act de fisiune (o nouă generație de neutroni). Numărul de neutroni de fisiune se dublează la următorul act de fisiune și astfel acesta crește în ordinea $1 + 2 + 4 + 8 + 16 + 32$ etc., ceea ce produce o avalanșă de neutroni, ducînd la creșterea lui k către valori care tind spre ∞ și explozia instantanee. Schematic, structura unei bombe atomice este arătată în fig. 1. a

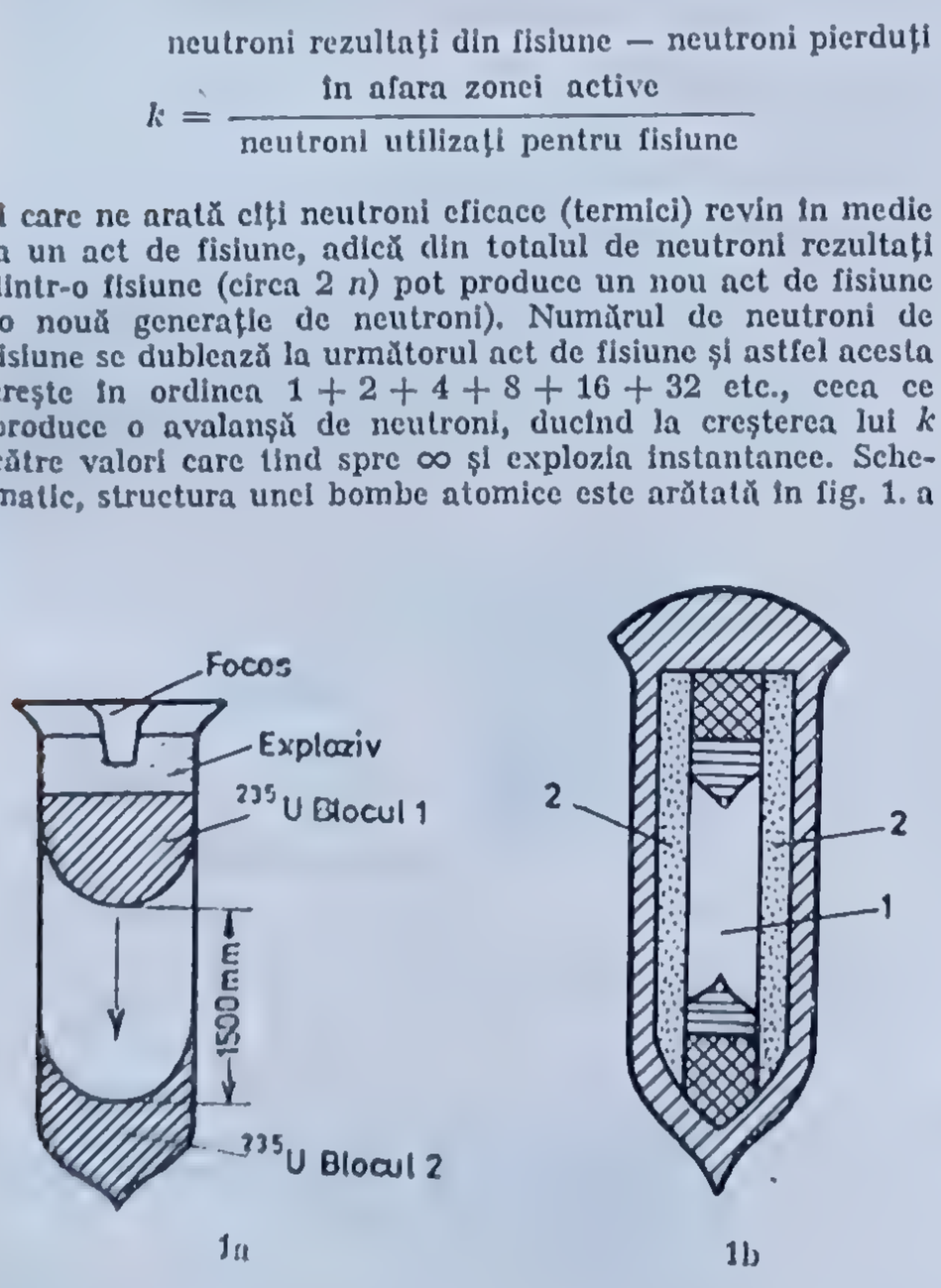


Fig. 1a. Schema bombei atomice; 1b. Schema bombei termonucleare:
1 — amorsă pentru explozie — ^{235}U sau ^{239}Pu; 2 — amestec de $^{2}_{1}H$ și $^{3}_{1}H$ pentru reacția de fuziune.

(v. și *Energie nucleară*). Bomba termonucleară sau cu hidrogen explodează prin detonarea unei mici bombe atomice din interiorul ei care are rolul de amorsare a reacției de fuziune a nucleelor de deuteriu și tritiu sau de deuterură de litiu (LiD sau Li^2H) aflate în amestec gazos sub presiune (fig. 1b). În momentul exploziei bombei atomice interioare (fisiune), amestecul de izotopi de hidrogen (adică $^{2}_{1}H$ și $^{3}_{1}H$), sub influența presiunii mari și a temperaturii înalte, reacționează conform reacției:

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + Q$$

cu degajarea unei cantități mari de energie Q de 17,5 MeV per act de fuziune. Puterea unei explozii de la o bombă termonucleară corespunde în medie unei energii eliberate prin explozia a 20 000 000 tone trotil. În afara scopului pur militar al **e. n.** ca bombă atomică și bombă termonucleară, cu urmările lor catastrofale pentru omenire, în ultimele decenii **e.n** au început să primească și utilizări pașnice. Astfel, mici dispozitive cu încărcături de material fisionabil au fost experimentate pentru efectuarea unor lucrări de mare anvergură, după cum urmează: stingerea sondelor de țiței și gaze naturale; stimularea extracției țițeiului din zăcăminte (exploziile concentrează și fluidizează țițeiul, mărind rezerva extractibilă a zăcămîntului); extracția gazelor naturale din formațiuni geologice de mică permeabilitate; excavarea de canale (se reduc costurile cu cel puțin 30—35%); extracția de țiței din șisturile bituminoase (căldura degajată de explozie fluidizează și concentrează țițeiul în anumite zone); extracția cuprului din minereurile sărace (aplicarea **e. n.** din SUA în acest scop crește rezervele de cupru de cca 4 ori); extragerea căldurii geotermale de la mari adîncimi; construcția de baraje pe rîuri în zone cu roci foarte dure. Pe lîngă aceste avantaje economice, aplicațiile pașnice ale e.n. implică și o serie de probleme legate de protecția mediului înconjurător și a populației de eventualele riscuri de poluare radioactivă. În acest scop, o serie de măsuri trebuiesc luate atît de prevenire a populației cît și de alegere judicioasă a locului și momentului aplicației respective. Poluarea radioactivă produsă de **e. n.** în atmosferă nu poate fi stăpînită de om, ea este numai detectată și urmărită în evoluția ei, produsele radioactive ale exploziilor fiind purtate de vînturi, curenți marini și precipitații, pe suprafețe mari ale globului terestru. De aceea, **e. n.** reprezintă sursa cea mai mare de poluare radioactivă a mediului ambiant. Aceasta rezultă și din faptul că în prima perioadă a experimentelor cu armele atomice din 1944 și pînă la începutul anului 1962, pe baza datelor publicate, s-a stabilit că au fost detonate bombe atomice și nucleare totalizînd un echivalent de 294 megatone de 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) din care au rezultat 117 000 tone de produși de fisiune în care ^{90}Sr reprezintă 12 megacurie, iar ^{137}Cs 20 megacurie. Din totalul de mai sus al produșilor de fisiune, 50 000 tone au fost aruncate în stratosfera polară între care se numără și 5 megacurie de ^{90}Sr. De exemplu, în perioada 1 septembrie — 1 noiembrie 1961 s-au efectuat 31 de experiențe cu arme atomice și nucleare, totalizînd un echivalent de 120 megatone de TNT, din care 25 megatone se atribuie exploziilor pe bază de fisiune nucleară, iar restul fuziunii nucleare. De atunci și pînă în prezent s-au mai efectuat încă multe **e. n.**, ceea ce a schimbat considerabil datele de mai sus. Se consideră ca unitate de măsură a poluării radioactive provocate de exploziile nucleare în atmosferă detonarea unei bombe de 10 megatone care aruncă în atmosferă (mediul ambiant) 1 megacurie de ^{90}Sr și 1,7 megacurie ^{137}Cs. De asemenea, pentru comparație menționăm că Comitetul Științific ONU a stabilit pentru evaluarea poluării radioactive a atmosferei unitatea de măsură egală cu 10^{-12} Curie/m^3, activitate care în decurs de un an produce o doză de expunere de 200 μR, egală cu 1/500 din doza de expunere produsă de radioactivitatea naturală a mediului ambiant.

Distribuția produșilor de fisiune și în general a produșilor radioactivi rezultați din e. n. în atmosferă, are loc conform unor fenomene de natură meteorologică în funcție de altitudinea la care a avut loc e. n., ajungînd pe sol sau în apa oceanelor, vehiculați de anumiți factori meteorologici, sub formă de precipitații. Dacă explozia a avut loc la altitudini sub 10 km, adică în troposferă, produșii de fisiune sau fuziune nucleară (PF) sînt aruncați (injectați) în atmosferă sub formă de praf fin și gaze care apoi sînt transportați de curenții de aer, antrenați în precipitațiile atmosferice și depuși pe suprafața terestră ori marină. Acest praf (nor) radioactiv este purtat de vînturi orizontale puternice ce predomină în porțiunea atmosferei la altitudinea de la 7 la 11 km, avînd mereu direcția est-vest, ceea ce permite înconjurul globului în 3—7 săptămîni. Dat fiind că difuzia norilor radioactivi pe direcția nord-sud este lentă, depunerile produșilor radioactivi se vor face pe o bandă de o anumită lărgime, în emisfera nordică. Acest fapt este bine confirmat de felul de depunere a ^{90}Sr (fig. 2),

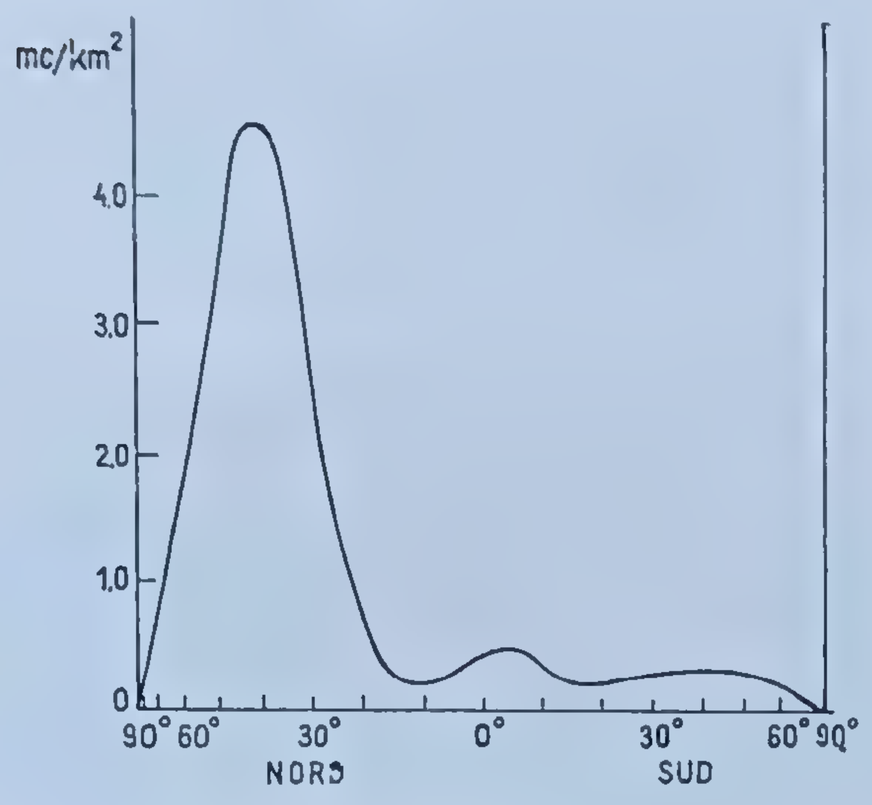


Fig. 2.

care are loc în mod intens în cursul primelor două luni de la data exploziei.

E. n. din stratosferă (peste 10 km altitudine) sau cele din păturile superioare ale troposferei, însoțite de protuberanțe care ajung și în stratosferă, provoacă formarea unor nori de particule foarte fine de produși de fisiune, cu diametrul sub 10 microni. Datorită condițiilor de temperatură și presiune din stratosferă, norii radioactivi se deplasează pe orizontală foarte încet, dar aceștia pot fi difuzați și în troposferă. Astfel au loc curenți pe verticală care facilitează schimburi între troposferă și stratosferă, fapt ce explică variațiile de concentrație a PF în troposferă mai ales în sezonul de iarnă, cînd masele de aer cald transferate din troposferă în stratosferă în cursul lunilor de vară se răcesc, densitatea crește și acestea coboară odată cu ele și PF din stratosferă. Se consideră pe baze experimentale că staționarea particulelor fine radioactive din stratosferă este de ordinul a 1—3 ani. De asemenea, cu ajutorul trasorilor radioactivi ^{102}Rh și ^{185}W lansați în stratosfera emisferei sudice cu ajutorul sateliților artificiali, s-a stabilit că are loc un schimb de particule radioactive din emisfera sudică în cea nordică și că la polul nord acestea se depun într-un timp mai scurt decît la latitudinile din zona temperată. În schimb, la polul sud, depunerea particulelor radioactive provenite din e. n. are loc mai puțin intens decît în alte părți ale globului. Alături de produșii de fisiune rezultați din e. n. se formează și o cantitate apreciabilă de ^{14}C, datorită interacțiunii neutronilor rezultați din explozie cu azotul din atmosferă conform reacției $^{14}N(n, p)^{14}C$. Inițial, cantitatea de ^{14}C pe pămînt și în atmosferă datorită numai interacțiunii razelor cosmice era estimată la $30 \cdot 10^{27}$ atomi și era constantă. Ca urmare a e. n. efectuate pînă în 1961, această cantitate a fost mărită considerabil. Astfel, la o e. n. (fisiune) se formează circa $2 \cdot 10^{26}$ atomi ^{14}C sau 4,7 kg ^{14}C pentru fiecare megatonă de energie disipată, totalizînd atunci circa $4{,}4 \cdot 10^{28}$ atomi ^{14}C, depășind pe cea de origine naturală. Nu sînt de neglijat nici cantitățile mari de tritiu care se formează ca urmare a e. n. prin fuziune. Deoarece lipsesc datele experimentale, nu se poate face vreo estimare în această lucrare asupra poluării radioactive cu tritiu provenit din astfel de explozii. Produșii radioactivi rezultați din e. n., injectați în atmosferă (stratosferă) ajung pe sol sau în apele oceanelor, fiind transportați de vînturi și precipitațiile atmosferice. De aici, fiecare dintre acești produși urmează un anumit itinerar biologic, funcție de proprietățile lui chimice și biologice (fig. 3). Astfel, unii dintre aceștia se fixează în sol, de unde

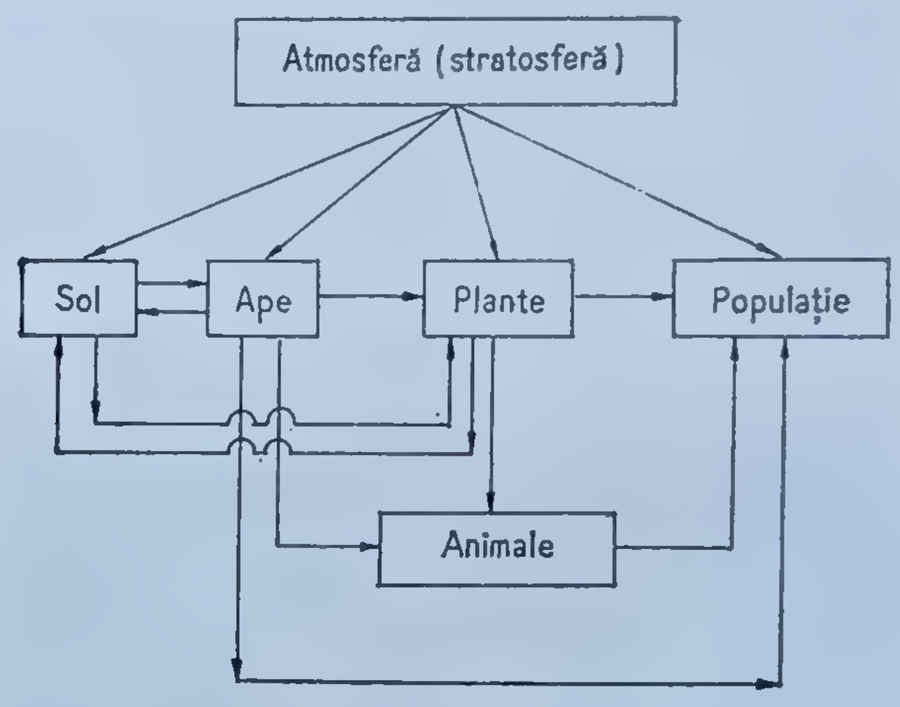


Fig. 3.

sînt vehiculați de ape în plante, și apoi ajung în animale și oameni. De exemplu, ^{144}Ce, ^{90}Sr, ^{137}Cs sînt reținuți în plante în proporție de 49—100%, 33—44% și 24—29%, de unde prin intermediul regnului animal ajung în lanțul alimentar. În cele ce urmează se arată succint contaminarea lanțului alimentar cu principalii produși radioactivi rezultați din e. n.

1. *Stronțiul-90.* Datorită proprietăților sale chimice foarte apropiate de cele ale calciului, stronțiul radioactiv (^{90}Sr și ^{89}Sr) urmează în organismele uman și al animalelor aceeași cale biologică ca și a calciului, fiind primul produs de fisiune ce a reținut atenția cercetătorilor din acest domeniu. Așa cum se vede din fig. 2, depunerea ^{90}Sr pe glob nu este uniformă, fiind concentrată mai mult în emisfera nordică. Randamentul în ^{90}Sr la fisiunea ^{235}U este de ~5%, ceea ce explică cantitatea mare de ^{90}Sr ce se formează, urmare unei e. n. bazate pe fisiunea uraniului. Pînă în anul 1961 cantitatea totală de ^{90}Sr depusă pe suprafața terestră era de 23 mCi/km², cifră care actualmente este mult mărită. ^{89}Sr și ^{90}Sr se localizează de preferință în sistemul osos, de unde se elimină foarte lent, avînd o perioadă efectivă de înjumătățire (T_{ef}) de 10 ani, iar cea biologică (T_b) de 50 ani, pe cînd $T_{1/2}$ este de 28 ani. Datorită acestei perioade de eliminare destul de mare precum și faptului că este β-activ, concentrația maximă permisă pentru personalul profesional este de 2 μCi. În cea mai mare parte, stronțiul radioactiv pătrunde în organism prin lanțul alimentar, îndeosebi prin lapte, unt și brînzeturi, în care se concentrează cel mai mult. Dintre animale, rumegătoarele fixează stronțiul radioactiv cea 10% din cantitatea totală ingerată, pe cînd celelalte depășesc 20—30%. În funcție de

regimul alimentar un om din țările europene consumă zilnic alimente ce conțin ^{90}Sr raportat la conținutul de calciu în limita a 7—20 nanoCurie/gCa, ceea ce corespunde unei doze absorbite în decurs de 70 ani (durata de viață) de 0,4—1,1 rad. În primele 6 zile de la ingerare, marea parte a ^{90}Sr care nu este asimilat de organism se elimină prin fecale, iar o mică parte prin urină, după care cantitatea asimilată se elimină conform perioadei efective arătată mai sus.

2. *Cesiul-137.* Cesiul radioactiv provenit din e. n. (PF) la bovine se absoarbe de preferință în mucoasa țesutului gastro-intestinal în proporție de peste 50% din cantitatea ingerată. Depozitul total de ^{137}Cs este în medie 40—50 mCi/km^2 care produce o doză absorbită în organism de circa 2 mrem/an sau raportată la 1 megatonă de energie disipată 0,8 mrem/MT, aceasta la nivelul anului 1961. De atunci cantitatea de ^{137}Cs acumulată pe suprafața terestră a crescut, odată cu numărul e. n.; actualmente doza se estimează a fi, la echilibru, de 240 mrem, ceea ce reprezintă circa 10% din fondul natural. Din cantitatea de cesiu-137 ingerată, așa cum s-a mai arătat, 50% se absoarbe în organism, care apoi urmează calea metabolismului bazal conform perioadei efective (T_{ef} = 138 zile) și celei biologice (T_b = 140 zile), iar restul se elimină pe cale fecală în proporție de 71% în 33 zile și 18% prin urină. Alături de calciu, cesiul-137 se găsește și în laptele mamiferelor în care după 48 h de la ingerare acestea se concentrează în proporție de 1% din cantitatea ingerată, timp după care această concentrație scade și rămîne constantă pe o durată mare de timp (T_{ef}).

3. *Iodul-131.* Deși are o perioadă de înjumătățire scurtă ($T_{1/2}$ = 8 zile), în comparație cu ^{90}Sr și ^{137}Cs, iodul-131 devine important sub acest aspect datorită faptului că la om se fixează rapid în glanda tiroidă, provenind din laptele ingerat. Astfel pericolul mare în aceste cazuri este pentru copiii de vîrstă pînă la 6 luni, la care glanda tiroidă are un volum mic, iar cantitatea de lapte ingerată mare, ceea ce duce la o acumulare de iod-131. Se estimează că, după o e. n., concentrația iodului-131 în lapte poate ajunge în medie la 0,13 nCi/l; un copil de 6 luni consumînd 3 luni lapte primește o doză de circa 0,5 rem, care pentru un adult este o doză neglijabilă dar pentru un copil de vîrstă fragedă, abia la începutul dezvoltării organelor interne, această doză poate produce hipersensibilitate la unele organe. La bovine, iodul-131 acumulat în furaje se absoarbe cca 20—40% din cantitatea ingerată și atinge maximum de concentrație în tiroidă după aproximativ 100 h. Prezența iodului-131 în lapte este detectată la bovine, după 30 minute de la ingerare, și atinge o concentrație maximă de 0,3% din cantitatea ingerată după 12 h. Eliminarea iodului-131 atît absorbit cît și neabsorbit are loc atît pe cale fecală, în proporție de 25—35%, raportată la o perioadă de 7 zile, cît și prin urină 10—15% (T_{ef} = 7,6 zile T_b = 138 zile).

EXPLOZIVI, produse chimice (formate din una sau mai multe substanțe) capabile să sufere o reacție autopropagatoare, cu formare de substanțe mai stabile, care, după eliberarea potențialului lor de energie, expulzează instantaneu gaze prin care exercită presiuni în zonele adiacente. E. industriali și militari sînt de trei tipuri: *mecanici, chimici* și *atomici.*

E. *mecanici* prezintă importanță secundară; ei constau în ridicarea presiunii într-un recipient, prin încălzire sau prin alte metode, pînă cînd se produce, de exemplu, ruperea unui disc montat pe el, la o presiune la care poate să efectueze o lucrare utilă, de exemplu dislocarea unei stînci. Tot o explozie mecanică poate fi considerată și evaporarea instantanee a unui gaz puternic refrigerat lichefiat, datorată spargerii unui vas care transportă metan lichid, și pătrunderea sa în apa mării. (v. și *Explozie nucleară*).

E. *chimici*, care fac de fapt obiectul principal al conceptului de e., cuprind două tipuri fundamentale:

— e. detonanți, caracterizați printr-o mare viteză de reacție în unda de șoc puternic comprimată, și

— e. deflagranți, care ard cu o viteză subsonică și dezvoltă o presiune moderată în gazele de ardere. Unii e. pot produce, funcție de condiții, fie deflagrații, fie detonații, ca de exemplu nitrocelulozele. În tabelul 1 se dă o comparație sumară între cele două tipuri de e. chimici. La rîndul lor, e. detonanți pot fi subdivizați în e. de amorsare primară sau de inițiere și e. de amorsare secundară, funcție de modul în care se inițiază explozia. E. de amorsare primară detonează aproape totdeauna prin simplă aprindere cu procedee ca: bujie, flacără, impact sau alte surse de căldură primare de mărime potrivită. E. de

Tabelul 1

Caracteristicile explozivilor detonanți și deflagranți

Nr. crt.		Explozivi detonanți	Explozivi deflagranți
1	Metoda de inițiere	Primară prin aprindere și secundară prin detonator	Prin aprindere
2	Durata necesară pentru conversia explozivului în gaze	Microsecunde	Milisecunde
3	Viteza de transformare a explozivului	1...8,5 km/s	Pînă la 1 m/s
4	Viteza frontului flăcării	1...8,5 km/s	0,5...1,5 m/s
5	Presiunea de explozie	3500...250 000 bari	Pînă la 3500 bari
6	Spargerea rocii în găurile de explozare	2...60 t/kg	2...60 t/kg
7	Utilizări	Dislocări, explozivi minieri și militari	Explozivi și efect de azvîrlire

amorsare secundară necesită în aplicarea practică (1) folosirea unui detonator (care conţine un e. de amorsare primară) în măsură să ajungă la detonaţie printr-unul din procedeele de mai sus, transmiţînd-o apoi e. de bază şi (2) uneori e. de aprindere, un amplificator (booster) între e. de iniţiere şi e. de amorsare secundară propriu-zis. E. de aprindere dă o flacără puternică, capabilă să întărească unda de detonaţie creată de e. de iniţiere şi să producă o puternică undă de detonaţie la şarja principală de e. În sfîrşit, o clasificare după utilizări împarte e. în următoarele patru grupe: (1) e. de amorsare primară sau de iniţiere, (2) e. de amorsare secundară folosiţi în scopuri economice şi militare, (3) e. deflagranţi (pulberi) folosiţi mai ales pentru împuşcare şi pentru dislocări de roci şi (4) e. pentru rachete.

PROPRIETĂŢILE **E.**

Descompunerea e. Odată iniţiată amorsarea, ea se continuă pînă cînd e. se transformă complet. Descompunerea e. poate să se producă cu viteze subsonice la cei deflagranţi, de ordinul cm/s pînă la cca 400 m/s, sau cu viteze supersonice de la 1000...8500 m/s la e. detonanţi. Deflagraţia şi detonaţia sînt cele două moduri de descompunere a substanţelor explozive. În afara diferenţei de viteză de propagare între cele două tipuri de explozie şi de diferenţele marcate în tabelul 1, detonaţia produce combustia e. în produse de oxidare finală, pe cînd la deflagraţie oxidarea este incompletă. Aceasta explică şi diferenţa de căldură de reacţie între cele două tipuri de explozii. Aşa, de exemplu la deflagraţia dinitrodietilenglicolului, se formează următoarele produse:

$$C_2H_4(ONO_2)_2 \rightarrow 2\,NO + 1{,}7\,CO + 0{,}3\,CO_2 + 0{,}3\,H_2 + \\ + 460\ cal/g \qquad (1)$$

iar la detonaţie:

$$C_2H_4(ONO_2)_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2H_2O + N_2 + 1600\ cal/g \qquad (2)$$

Cît de incompletă este arderea la deflagraţie nu este uşor de ştiut, dar transformarea e. în produse de ardere finală de oxidare are o importanţă aparte, pentru a nu produce gaze toxice (CO şi NO) în atmosfera din mine sau din cazemate (unde tragerea trebuie să se efectueze cu mască cu cartuş de protecţie). Dacă se calculează puterea celor două tipuri de explozii, raportată la o coloană de dinitroglicol cu o secţiune de 1 cm^2, se obţin la deflagraţii 8,8 $kgm/s \cdot cm^2$, respectiv $8{,}2 \cdot 10^8$ $kgm/s.cm^2$ la detonaţie, la o densitate de încărcare de 1,59 g/cm^3. Acest raport al puterilor arată clar că detonaţia nu poate fi considerată ca o ardere accelerată, ci dimpotrivă, ca un fenomen care decurge printr-un şoc hidrodinamic, legat de o transformare chimică. Rolul transformării chimice este de a susţine din punct de vedere energetic şocul respectiv; la rîndul lui, şocul accelerează descompunerea rapidă şi completă (v. *Deflagraţii*). În cazul detonaţiei, gazele de explozie chimic active pătrund cu viteză mare (peste 1000m/s) şi presiune de peste 10^5 bari, în stratul exploziv următor, împingînd reacţia pînă la desfăşurarea ei completă, în cel mai scurt timp. Dacă detonaţia se produce într-o gaură dintr-o stîncă, atunci împingerea cu această putere asupra pereţilor provoacă fisuri în adîncime (acţiune brizantă) iar gazele de explozie fierbinţi şi cu presiune mare expandează în mod exploziv, sfărîmînd stînca atacată şi aruncînd-o în aer (efect de aruncare). Detonaţia e. solizi şi lichizi îşi menţine caracterul unei reacţii heterogene, datorită timpului scurt sau grosimii reduse a zonei de detonaţie. Detonaţia se iniţiază mai ales pe suprafeţe libere. Viteza de detonaţie, caracteristică şi maximă, denumită şi viteza de detonaţie superioară, se observă numai în cazul unor suprafeţe de detonaţie libere, suficient de mari pentru a asigura oxidarea completă a e. Dacă această condiţie nu este îndeplinită, viteza scade pînă la cea de detonaţie inferioară, şi ea caracteristică pentru un e. Dacă în timpul desfăşurării detonaţiei condiţiile de propagare devin şi mai nefavorabile, atunci detonaţia se transformă în deflagraţie sau chiar în ardere, ori se stinge. Şi fenomenul invers, de creştere a vitezei de ardere pînă la deflagraţie şi transformarea acesteia în detonaţie (TDD), este posibil, aşa cum se poate vedea din fig. 1.

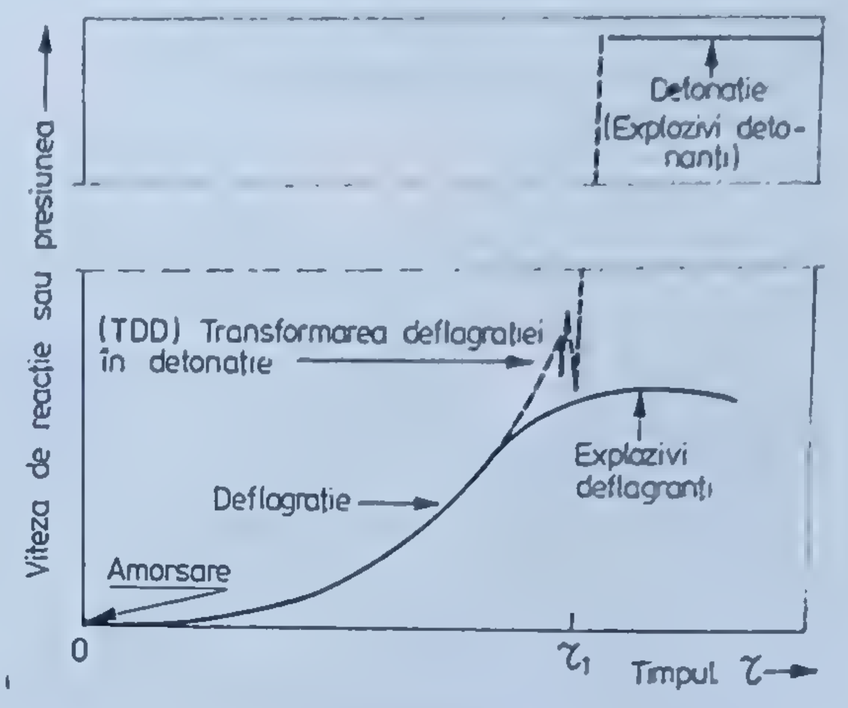


Fig. 1. Deflagraţie şi detonaţie. Trecerea de la deflagraţie la detonaţie (TDD).

Bilanţul de oxigen. Conţinutul de oxigen determină capacitatea energetică a unui e. Bilanţul de oxigen reprezintă conţinutul său relativ faţă de cel total necesar pentru arderea elementelor oxidabile din e., ca de exemplu: carbon, hidrogen, sulf, sulfuri etc., la CO_2, H_2O, SO_2. Există şi e. care nu au nevoie de oxigen pentru reacţie în timpul exploziei, ca de exemplu azida de plumb şi pentru acestea nu este nevoie de bilanţ energetic. E. pot fi cu bilanţ energetic bilanţat, cu excedent sau cu deficit de oxigen. Exprimarea se poate face procentual, pozitivă sau negativă, ori în grame de oxigen necesar pentru bilanţarea completă, pe gram de e. În următoarele trei reacţii explozive, este indicată balanţa de oxigen în procente sau în g/g:

$$C_2H_4(ONO_2)_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + N_2;\ 100\,\%\ \text{sau}\ \pm 0{,}00\ g/g \qquad (3)$$

$$C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 3CO_2 + 2{,}5\,H_2O + 1{,}5\,N_2 + 0{,}5O_2;$$

$$105{,}9\ \text{sau}\ 0{,}35\ g/g \qquad (4)$$

$$C_4H_8N_2O_7 + 2{,}5\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O + N_2;$$

$$58{,}3\,\%\ \text{sau}\ -0{,}408\ g/g \qquad (5)$$

În tabelul 2 se dau balanţele de oxigen ale cîtorva e., în %, căldura de reacţie la detonaţie, kJ/kg, densitatea şi viteza de detonaţie. Dacă balanţa de oxigen se exprimă în atom g/kg, pentru un e. cu formula: $C_xH_yO_zN_w$, balanţa este: $z-2x-y/2$. De exemplu, pentru trinitrotoluen, cu formula $C_7H_5O_6N_3$, balanţa este: $6-14-5/2=-10{,}5$; $\dfrac{-10{,}5\times 1000}{227{,}15} =$ $= -46{,}23$ exprimată în atom g/kg. **Capacitatea de lucru mecanic a e.** Cu cît se vor forma mai mulţi moli de gaz în reacţia de ardere şi cu cît temperatura va fi mai înaltă, cu atît mai puternic va fi e. Pentru evaluarea puterii

Tabelul 2

Bilanțul de oxigen și alte date caracteristice ale unor explozivi

Nr. crt.	Denumirea grupei sau a explozivului	Bilanțul oxigenului %	Căldura de explozie kJ/kg	Densitatea g/cm³	Viteza maximă de detonație m/s
I	**Esteri lichizi ai acidului azotic**				
1	Trinitroglicerină	+3,5	6240	1,60	7600
2	Dinitroetilenglicol	0,0	6613	1,50	7300
3	Dinitrodietilenglicol	−40,8	4520	1,38	6600
4	Hexanitrat de manită	+7,1	5776	1,60	8000
5	Nitropentaeritrită	−10,1	5680	1,70	8000
6	Fulmicoton (13,47% N_2)	−28,7	4400	1,30	6800
7	Nitrometan	−39,35	—	1,13	—
8	Trinitrometan	+37,10	—	1,65	—
9	Tetranitrometan	+49,0	—	1,65	—
II	**Explozivi minieri**				
1	Azotat de amoniu	+20,0	1550	1...1,1	2500
2	Gelatină explozivă: 93% nitroglicerină, 7% colodiu	+0,60	5363	1,55	7700
3	Amongelită 3 — nitroglicol gelificat 23% — nitroderivați aromatici 11% — făină de lemn 1% — azotat de amoniu 55% — azotat de sodiu 10%	+3,7	4310	1,50	5500
4	Pulbere neagră — azotat de potasiu 75% — sulf 10% — cărbune 15%	−15,0	2785	1,5...1,56 în granule 1,1...1,2 la încărcare	nemăsurabilă

de explozie se calculează energia necesară expansiunii cu ajutorul ecuației gazelor ideale:

$$L = \frac{p_1 V_1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\varkappa - 1}\right] \qquad (6)$$

în care: p_1 este presiunea după explozie; V_1 și V_2 — volumele inițiale și finale; $\varkappa$ — exponentul politrop (în cazul ideal $\varkappa = C_p/C_v$). Căldura de reacție se calculează cu ajutorul relațiilor termochimice. Volumul de gaze rezultat din explozia unui kilogram de **e.** se calculează în ipoteza arderii complete, funcție de bilanțul de oxigen al **e.** **Testarea calității e.** Pentru un **e.** este important de a ști dacă produsul este stabil și poate fi păstrat un timp fără pericol. Este deasemenea necesar să se știe în ce măsură este sensibil la diverse tipuri de inițiatori de explozie și, în sfîrșit, pentru a-l putea folosi și a obține efectul dorit, trebuiesc cunoscute performanțele sale. Pentru a putea compara valorile caracteristice ale diverșilor **e.** nu există încă standarde sau norme internaționale; există numai unele norme privind transportul substanțelor periculoase prin diverse țări, domeniu în care s-au făcut unele progrese pe calea normării. Cu toate acestea, oricînd se dă o cifră referitoare la o caracteristică a **e.**, trebuie precizată și norma sau modul în care a fost obținută. Avînd în vedere că, înaintea performanțelor industriale sau balistice, trebuie siguranță în manipulare, determinarea caracteristicilor **e.** analizează condițiile în care o substanță poate să se descompună exploziv și apoi performanțele sale explozive. Pentru realizarea acestui scop, există trei grupe de încercări care trebuiesc efectuate: (1) probele de conservare, (2) probele de sensibilitate și (3) probele de performanță. **Probele de conservare.** În general, substanțele explozive au o stabilitate fizico-chimică bună, dar aceste probe sînt totuși fundamentale deoarece, odată începută descompunerea, ea se autoaccelerează și, funcție de tipul de **e.**, poate produce o explozie. **Comportarea fizico-chimică la căldură, frig, vid sau umiditate.** Se vede mai întîi dacă la căldură piesele preformate din **e.** se fisurează sau își schimbă proprietățile mecanice: duritate, reziliență, rezistență la tracțiune sau la comprimare ș.a. Se execută apoi testul de supraveghere la 65,5°C. Se introduc într-un vas de sticlă 45 g **e.** și se păstrează la 65,5°C±1°C. Zilnic se verifică apariția unui fum roșu, care marchează sfîrșitul probei. Apariția fumului roșu înainte de 30 zile înseamnă o instabilitate periculoasă. Testul internațional la 75°C se face pe o probă de 10 g introdusă într-o sticlă de 35 mm diametru și 50 mm înălțime și cîntărită. Se acoperă cu o sticlă de ceas și se menține totul la 75°C timp de 48 h. Se vede dacă pierderea în greutate este mai mare decît umiditatea, caz în care **e.** a început să se descompună sau are o volatilitate prea mare. De asemenea apariția mirosului sau a fumului roșu înseamnă instabilitate. Testul de umiditate se execută la 100±1°C pînă la greutate constantă. Comportarea fizică la frig este importantă mai ales pentru nitroglicerină, cu punctul de solidificare de 13,2°C, a cărei formă cristalizată este extrem de sensibilă. La fel și dinamitele sînt periculoase la temperaturi scăzute, din care cauză în practică se face un amestec de 50% trinitroglicerină și 50% dinitroglicol, care menținut mai multe ore la −25°C nu prezintă congelări. Testul de stabilitate în vid se efectuează pe probe încălzite la 100, 110, 120 sau 150°C (după cum prevede procedeul) în vid. Se urmărește creșterea presiunii (față de vidul inițial), din cauza descompunerii sau evaporării. Proba de umiditate determină creșterea în greutate a probei, în vrac sau în cartuș, depozitat un anumit timp în condiții de umiditate cunoscute. Se verifică apoi dacă aceste eșantioane, menținute un timp în condițiile de mai sus, își păstrează sensibilitatea și performanțele. Pentru **e.** lichizi se efectuează și proba Abel, care arată după cît timp se colorează hîrtia iodoamidonată, dacă **e.** se menține la 80°C. Un **e.** care, după

15 min la 80°C virează culoarea hîrtiei, trebuie supravegheat atent iar cel care dă virajul după numai 8 min nu mai trebuie păstrat. Probe asemănătoare se fac şi pentru pulberi (Bergmann-Yunk la 132°C, Tallani la 135°C, Vieille la 110°C ş.a.). **Probele de sensibilitate** stabilesc uşurinţa cu care o explozie poate să se amorseze în interiorul unei mase de e. şi condiţiile în care aceasta ar putea să se propage. Între sensibilitate şi instabilitate chimică există diferenţe esenţiale : un e. poate fi instabil fără a da naştere la un proces de descompunere explozivă, sau invers. Nu există o probă capabilă să dea o valoare absolută a sensibilităţii şi din acest punct de vedere să se poată face o clasificare a e. Întrucît impurităţile din e. pot influenţa sensibilitatea, se caută să se lucreze cu substanţe cît mai pure. Sensibilitatea la lovire se determină cu ajutorul unui aparat ca cel din fig. 2 ; sensibilitatea la şoc a e. constă în determinarea înălţimii de cădere a unei greutăţi, care provoacă detonaţia în proporţie de 50% a probelor aşezate între ciocanul 9 şi nicovala 8, din figură. Convenţional se consideră limita superioară a sensibilităţii la lovire, înălţimea de cădere la care toate probele detonează, şi cea inferioară, la care un anumit procent din probe nu

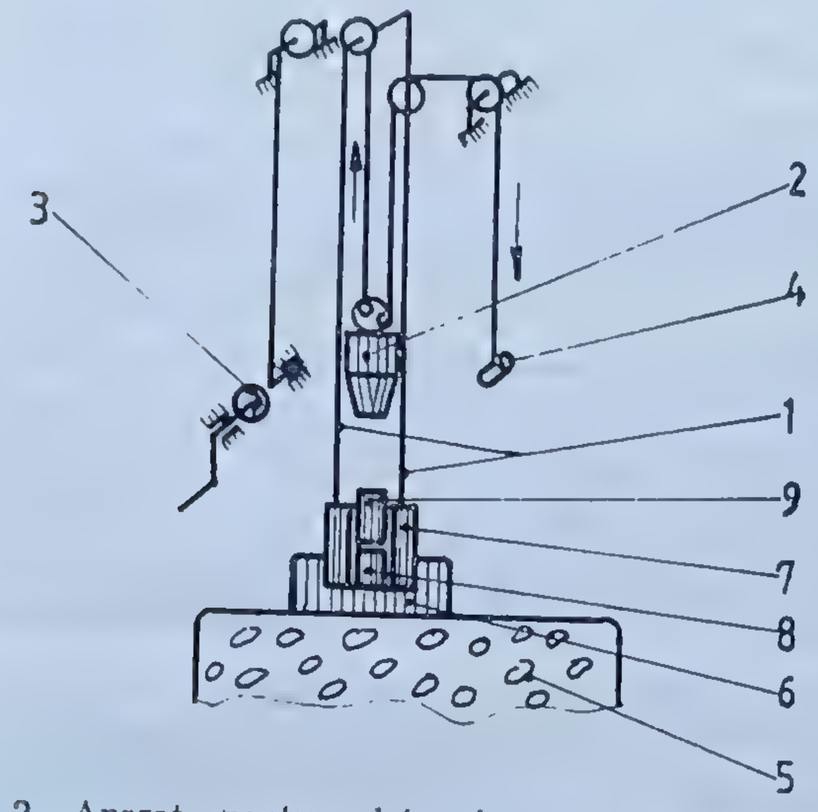


Fig. 2. Aparat pentru determinarea sensibilităţii la lovire :
1 — suport de ghidare cu riglă pentru măsurarea înălţimii de cădere ; 2 — greutatea (ciocanul) ; 3 şi 4 — sistemul de declanşare a greutăţii ; 5 — fundaţia de beton ; 6 — nicovală ; 7 — mufa de ghidaj ; 8 — rola nicovalei ; 9 — rola de izbire.

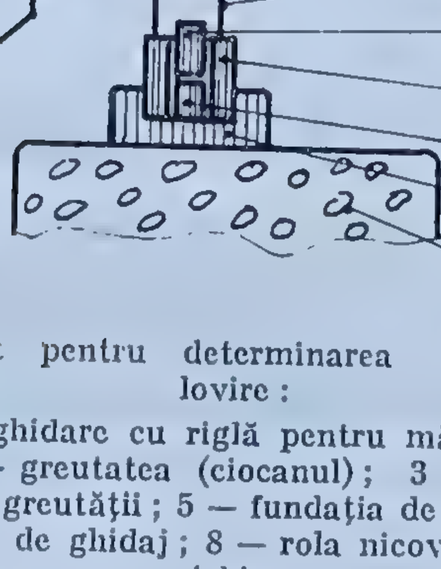


Fig. 3. Aparat pentru determinarea sensibilităţii la percuţie :
1 — placa suport ; 2 — nicovala ; 3 — arcul gradat ; 4 — ciocanul de izbire ; 5 — articulaţia ; 6 — pîrghia ; 7 — şurubul de fixare a pîrghiei.

detonează. Sensibilitatea se exprimă în kgm. Determinarea sensibilităţii e. la amorsare prin percuţie se efectuează cu aparatul din fig. 3. E. supus încercării se introduce într-un, tub metalic aşezat pe nicovala 2. Greutatea de izbire 4 prevăzută cu un vîrf, este lăsată să cadă peste încărcătura de e. de iniţiere pînă cînd o străpunge. Şi în această determinare se stabilesc limitele inferioară şi superioară. Determinarea sensibilităţii e. la frecare se efectuează cu mai multe tipuri de aparate, unul dintre acestea fiind cel cu pendul de frecţiune din fig. 4. Pendulul are braţul cu lungimea de 2 m,

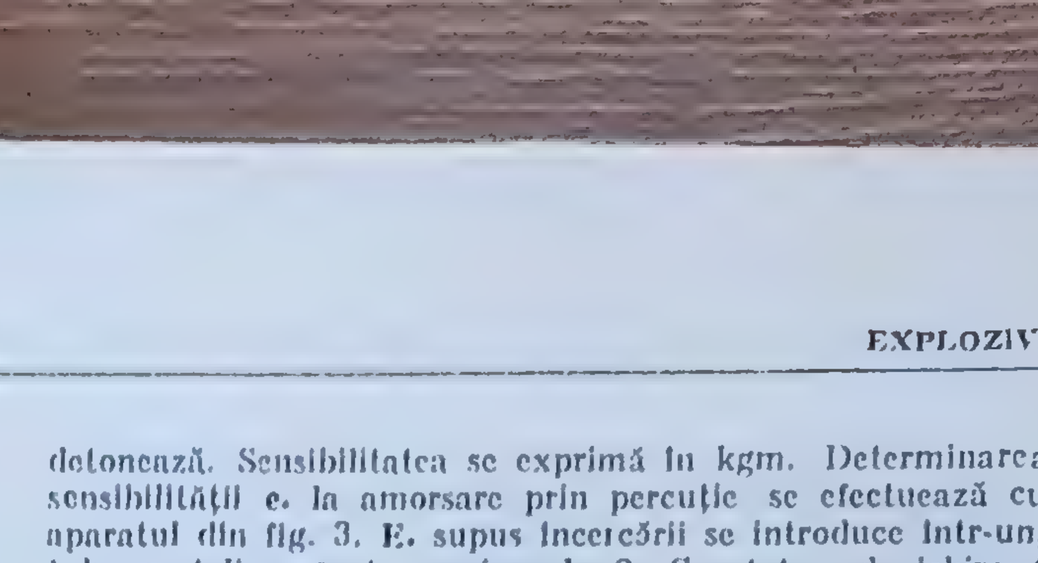


Fig. 4. Pendul pentru determinarea sensibilităţii la frecare :
1 — nicovala ; 2 — pendulul ; 3 — articulaţia ; 4 — sabotul ; 5 — sectorul gradat.

la capătul lui este aplicat un sabot din oţel sau din fibră. Substanţa explozivă se introduce într-o cavitate executată pe suprafaţa nicovalei. Prin balansarea pendulului, sabotul supune substanţa explozivă la frecare. Sensibilitatea la frecare se exprimă prin înălţimea de cădere a pendulului, pentru un sabot de o anumită greutate, la care nu se produce nici o explozie sau se produc atîtea explozii cîte probe se efectuează. Determinarea sensibilităţii e. la încălzire se efectuează în mai multe moduri. De exemplu, pentru fulminatul de mercur, se introduce o probă de 0,03 g într-o eprubetă, cufundată apoi într-o baie de parafină, prevăzută cu agitator şi adusă la temperatura de 100—120°C. Cu ajutorul unei rezistenţe interioare, se încălzeşte baia la 140°C. După aceasta ridicarea temperaturii se face cu 4°C/minut, pînă cînd fulminatul explodează. Ca rezultat al determinării se ia media a 3 citiri. O altă metodă constă în imersarea unei eprubete care conţine 0,02 g e. de iniţiere, în săruri topite care au o anumită temperatură, astfel încît explozia să se producă în 5 secunde. Se fac determinări şi pentru producerea exploziei în mai puţin de 0,1 secunde, prin aruncarea unor particule mici de e. direct pe suprafaţa unui metal topit adus la temperatura necesară. **Sensibilitatea la amorsă şi capabilitatea de detonare.** Aceste două noţiuni sînt asemănătoare, deoarece în ambele cazuri se caută să se stabilească sensibilitatea substanţelor la unda de şoc. În primul caz, sensibilitatea la amorsă este definită ca cea mai mică masă de e. de detonaţie primară (de exemplu fulminat de mercur) pur, care în trei încercări consecutive asigură detonarea completă a e. studiat. Încercările se fac cu cantităţi crescînde de detonator, pînă cînd se realizează trei încercări succesive care asigură detonarea completă. În cazul capabilităţii (aptitudinii) unei substanţe de a detona, este vorba de substanţe neutilizate ca explozivi şi la care se vrea să se ştie dacă se poate sau nu stabili un regim de detonare stabil. Se foloseşte acelaşi procedeu ca mai sus şi în plus şi experienţe cu bariere (cartoane interpuse între iniţiator şi detonant, cu probe în paralel pe un e. cunoscut). **Determinarea sensibilităţii la unda de şoc.** O detonaţie a unui e. poate amorsa

o detonație în e. vecini, chiar dacă nu există între ei contact direct. Această inițiere a detonației de la o încărcătură la alta este cunoscută sub denumirea de detonație prin influență sau prin simpatie. Transmiterea detonației de la încărcătura activă la cea pasivă se face prin intermediul undelor de șoc, care produc o compresie puternică în masa încărcăturii pasive, pe care o încălzește rapid și puternic și în consecință provoacă detonația acesteia. Sensibilitatea la unda de detonație se măsoară prin distanța de transmitere a detonației și depinde de: viteza de detonație, densitatea și sensibilitatea încărcăturii active, natura mediului care separă încărcăturile, forma geometrică și modul de dispunere a încărcăturilor, și mărimea încărcăturii active. Cu cît viteza de detonație a e. activ este mai mare, cu atît se mărește și distanța de sensibilitate la unda de șoc. Distanța de transmitere a detonației crește odată cu sensibilitatea încărcăturii pasive însă mărimea încărcăturii pasive nu influențează distanța. Mediul care separă încărcăturile: aerul, apa, lemnul, hîrtia, metalele, cauciucul, masele plastice, argila, rocile diminuează substanțial distanța de transmitere a detonației. Cele mai bune medii de transmitere a detonației sînt aerul și apa. Celelalte medii de mai înainte pot fi folosite pentru dirijarea în direcția încărcăturii pasive a undei de șoc produsă de încărcătura activă. Experimental s-a stabilit că dirijarea undei de șoc contribuie la creșterea substanțială a energiei de activare, necesară amorsării încărcăturii pasive, precum și la mărirea distanței de transmitere a detonației. Forma geometrică a încărcăturii active, precum și modul de dispunere pot contribui la creșterea distanței de transmitere a detonației. Astfel, încărcăturile cilindrice cu lungimea mai mare decît diametrul transmit detonația la o distanță mai mare pe direcția axială, în raport cu direcțiile laterale, iar cele cumulative transmit detonația la distanță mai mare decît încărcăturile obișnuite de aceeași mărime. Dispunerea încărcăturii active cu inițiatorul spre cea pasivă reduce distanța de transmitere a detonației. Mărimea încărcăturii active influențează distanța de transmitere a detonației, conform cu legea creșterii distanțelor de detonație de mai jos:

$$D = K\sqrt{Q}, \qquad (7)$$

în care D este distanța de transmitere a detonației, m; Q — greutatea încărcăturii active, kg; și K — un coeficient ale cărui valori depind de proprietățile e. și de cele ale mediului de separare. El reprezintă distanța (în metri) pînă la care se propagă detonația unui kg de e. în condiții date. La e. minieri se fac încercări de transmiterea detonației pe cartușe în ambalajul lor original, la dinamită pe cartușe de 200 g și diametrul de 25 mm, confecționată din pastă explozivă. La cartușele de 200 g se așază 3 bucăți în linie, pe nisip nivelat, cu distanța între ele egală cu un diametru. Se amorsează primul cartuș la capătul liber, explozia trebuind să se transmită la toate celelalte, fără să lase urme de e. sau de ambalaj. Pentru fiecare lot trebuie să se facă cîte trei încercări. Există încă numeroase teste care se mai pot efectua asupra e., ca de exemplu sensibilitatea la scînteie (electrică, descărcări electrostatice), sensibilitatea la încălzire exterioară (de exemplu în caz de incendiu), temperatura de inflamabilitate, de autoaprindere ș.a.

Probele de performanță. Acestea sînt necesare atît din cauza întrebuințărilor cît și a pericolelor pe care le prezintă substanțele e. Se vor determina mai întîi caracteristicile de detonație: viteza, presiunea și temperatura de detonație, volumul și compoziția gazelor produselor formate. Alte probe au ca scop calculul lucrului mecanic produs de detonație, efectul suflului asupra oamenilor și mediului ș.a. Viteza de detonație este viteza maximă de propagare a undei de șoc prin e., este constantă și se realizează numai în anumite condiții, fiind caracteristică fiecărui e. Viteza de detonație a unui anumit e. este influențată de densitatea de încărcare, mărimea particulelor și intensitatea impulsului inițial. Densitatea de încărcare este în relație directă cu viteza de detonație, așa cum se vede din tabelul 3. Există însă la unii e.

Tabelul 3

Creșterea vitezei de detonație cu creșterea densității de încărcare

Denumirea explozivului de amorsare secundară sau primară	Densitatea de încărcare g/cm³	Viteza de detonație m/s
Trinitrotoluen	1,57	6710
Trinitrotoluen	1,59	6870
Fulminat de mercur	1,25	2250
Fulminat de mercur	1,40	5400
Hexogen	1,60	7625
Hexogen	1,70	8142
Trinitrofenol	1,10	4560
Trinitrofenol	1,56	7500

o densitate optimă, diferită de cea maximă, la care se obține cea mai mare viteză de detonație, după care scade, deși densitatea crește, cum se întîmplă de exemplu la nitroguanidină, care la $\rho = 1{,}2$, $w_d = 6775$ m/s; la $\rho = 1{,}45$, $w_d = 2640$ m/s. Și finețea și omogenitatea amestecului favorizează atingerea vitezei maxime de detonație. Se determină și cantitatea de inițiator minimă necesară pentru atingerea vitezei maxime. Dintre metodele de determinare a vitezei de detonație se menționează cea comparativă (Dautriche) care compară viteza de detonație a cartușului de studiat cu cea a unui detonant etalon. Metoda folosită curent constă în măsurarea precisă, cu un cronograf electronic, a intervalului de timp care separă două contacte peste care trece unda de șoc. Viteza de detonație w_d poate fi calculată și cu ajutorul relației:

$$w_d = 64{,}6\sqrt{2(\varkappa - 1)Q_{expl.}}. \qquad (8)$$

în care $\varkappa$ este raportul căldurilor specifice ale produșilor de explozie, la presiune, respectiv la volum constant, care se poate aproxima cu 1,3, iar $Q_{expl.}$ — căldura de explozie la volum constant, kcal/kg. **Brizanța** este capacitatea e. de a fragmenta (zdrobi, sfărîma sau distruge) mediul alăturat. Determinările experimentale se fac prin metoda Hess, STAS 8447-78 pentru e. de amorsare secundară gelatinizați, plastici sau pulverulenți, și constă în detonarea a 100 g e. pe un cilindru de plumb cu $d = 40 \pm 0{,}2$ mm și $h = 65 \pm \pm 1$ mm. Turtirea cilindrului, măsurată în mm, reprezintă brizanța, fig. 5. Brizanța mai poate fi determinată și prin testul cu nisip. O probă reprezentativă de 0,4 g e. este făcută să detoneze într-o bombă umplută cu nisip cu granulație cunoscută. După explozie, nisipul se cerne și greutatea nisipului sfărîmat, exprimată în % față de total, reprezintă brizanța. Capacitatea de lucru mecanic realizat în urma procesului de transformare explozivă este realizată de destinderea produselor de explozie și dislocarea rocilor, a blocurilor de beton etc. Determinarea se face conform STAS 8448/1-69 din 01.01.71.

o detonație în e. vecini, chiar dacă nu există între ei contact direct. Această inițiere a detonației de la o încărcătură la alta este cunoscută sub denumirea de detonație prin influență sau prin simpatie. Transmiterea detonației de la încărcătura activă la cea pasivă se face prin intermediul undelor de șoc, care produc o compresie puternică în masa încărcăturii pasive, pe care o încălzește rapid și puternic și în consecință provoacă detonația acesteia. Sensibilitatea la unda de detonație se măsoară prin distanța de transmitere a detonației și depinde de: viteza de detonație, densitatea și sensibilitatea încărcăturii active, natura mediului care separă încărcăturile, forma geometrică și modul de dispunere a încărcăturilor, și mărimea încărcăturii active. Cu cît viteza de detonație a e. activ este mai mare, cu atît se mărește și distanța de sensibilitate la unda de șoc. Distanța de transmitere a detonației crește odată cu sensibilitatea încărcăturii pasive însă mărimea încărcăturii pasive nu influențează distanța. Mediul care separă încărcăturile: aerul, apa, lemnul, hîrtia, metalele, cauciucul, masele plastice, argila, rocile diminuează substanțial distanța de transmitere a detonației. Cele mai bune medii de transmitere a detonației sînt aerul și apa. Celelalte medii de mai înainte pot fi folosite pentru dirijarea în direcția încărcăturii pasive a undei de șoc produsă de încărcătura activă. Experimental s-a stabilit că dirijarea undei de șoc contribuie la creșterea substanțială a energiei de activare, necesară amorsării încărcăturii pasive, precum și la mărirea distanței de transmitere a detonației. Forma geometrică a încărcăturii active, precum și modul de dispunere pot contribui la creșterea distanței de transmitere a detonației. Astfel, încărcăturile cilindrice cu lungimea mai mare decît diametrul transmit detonația la o distanță mai mare pe direcția axială, în raport cu direcțiile laterale, iar cele cumulative transmit detonația la distanță mai mare decît încărcăturile obișnuite de aceeași mărime. Dispunerea încărcăturii active cu inițiatorul spre cea pasivă reduce distanța de transmitere a detonației. Mărimea încărcăturii active influențează distanța de transmitere a detonației, conform cu legea creșterii distanțelor de detonație de mai jos:

$$D = K\sqrt{Q}, \qquad (7)$$

în care D este distanța de transmitere a detonației, m; Q — greutatea încărcăturii active, kg; și K — un coeficient ale cărui valori depind de proprietățile e. și de cele ale mediului de separare. El reprezintă distanța (în metri) pînă la care se propagă detonația unui kg de e. în condiții date. La e. minieri se fac încercări de transmiterea detonației pe cartușe în ambalajul lor original, la dinamită pe cartușe de 200 g și diametrul de 25 mm, confecționată din pastă explozivă. La cartușele de 200 g se așază 3 bucăți în linie, pe nisip nivelat, cu distanța între ele egală cu un diametru. Se amorsează primul cartuș la capătul liber, explozia trebuind să se transmită la toate celelalte, fără să lase urme de e. sau de ambalaj. Pentru fiecare lot trebuie să se facă cîte trei încercări. Există încă numeroase teste care se mai pot efectua asupra e., ca de exemplu sensibilitatea la scînteie (electrică, descărcări electrostatice), sensibilitatea la încălzire exterioară (de exemplu în caz de incendiu), temperatura de inflamabilitate, de autoaprindere ș.a.

Probele de performanță. Acestea sînt necesare atît din cauza întrebuințărilor cît și a pericolelor pe care le prezintă substanțele e. Se vor determina mai întîi caracteristicile de detonație: viteza, presiunea și temperatura de detonație, volumul și compoziția gazelor produselor formate. Alte probe au ca scop calculul lucrului mecanic produs de detonație, efectul suflului asupra oamenilor și mediului ș.a. Viteza de detonație este viteza maximă de propagare a undei de șoc prin e., este constantă și se realizează numai în anumite condiții, fiind caracteristică fiecărui e. Viteza de detonație a unui anumit e. este influențată de densitatea de încărcare, mărimea particulelor și intensitatea impulsului inițial. Densitatea de încărcare este în relație directă cu viteza de detonație, așa cum se vede din tabelul 3. Există însă la unii e.

Tabelul 3

Creșterea vitezei de detonație cu creșterea densității de încărcare

Denumirea explozivului de amorsare secundară sau primară	Densitatea de încărcare g/cm³	Viteza de detonație m/s
Trinitrotoluen	1,57	6710
Trinitrotoluen	1,59	6870
Fulminat de mercur	1,25	2250
Fulminat de mercur	1,40	5400
Hexogen	1,60	7625
Hexogen	1,70	8142
Trinitrofenol	1,10	4560
Trinitrofenol	1,56	7500

o densitate optimă, diferită de cea maximă, la care se obține cea mai mare viteză de detonație, după care scade, deși densitatea crește, cum se întîmplă de exemplu la nitroguanidină, care la $\rho = 1{,}2$, $w_d = 6775$ m/s; la $\rho = 1{,}45$, $w_d = 2640$ m/s. Și finețea și omogenitatea amestecului favorizează atingerea vitezei maxime de detonație. Se determină și cantitatea de inițiator minimă necesară pentru atingerea vitezei maxime. Dintre metodele de determinare a vitezei de detonație se menționează cea comparativă (Dautriche) care compară viteza de detonație a cartușului de studiat cu cea a unui detonant etalon. Metoda folosită curent constă în măsurarea precisă, cu un cronograf electronic, a intervalului de timp care separă două contacte peste care trece unda de șoc. Viteza de detonație w_d poate fi calculată și cu ajutorul relației:

$$w_d = 64{,}6\sqrt{2(\varkappa - 1)Q_{expl.}} \qquad (8)$$

în care $\varkappa$ este raportul căldurilor specifice ale produșilor de explozie, la presiune, respectiv la volum constant, care se poate aproxima cu 1,3, iar $Q_{expl.}$ — căldura de explozie la volum constant, kcal/kg. **Brizanța** este capacitatea e. de a fragmenta (zdrobi, sfărîma sau distruge) mediul alăturat. Determinările experimentale se fac prin metoda Hess, STAS 8447-78 pentru e. de amorsare secundară gelatinizați, plastici sau pulverulenți, și constă în detonarea a 100 g e. pe un cilindru de plumb cu $d = 40 \pm 0{,}2$ mm și $h = 65 \pm \pm 1$ mm. Turtirea cilindrului, măsurată în mm, reprezintă brizanța, fig. 5. Brizanța mai poate fi determinată și prin testul cu nisip. O probă reprezentativă de 0,4 g e. este făcută să detoneze într-o bombă umplută cu nisip cu granulație cunoscută. După explozie, nisipul se cerne și greutatea nisipului sfărîmat, exprimată în % față de total, reprezintă brizanța. Capacitatea de lucru mecanic realizat în urma procesului de transformare explozivă este realizată de destinderea produselor de explozie și dislocarea rocilor, a blocurilor de beton etc. Determinarea se face conform STAS 8448/1-69 din 01.01.71.

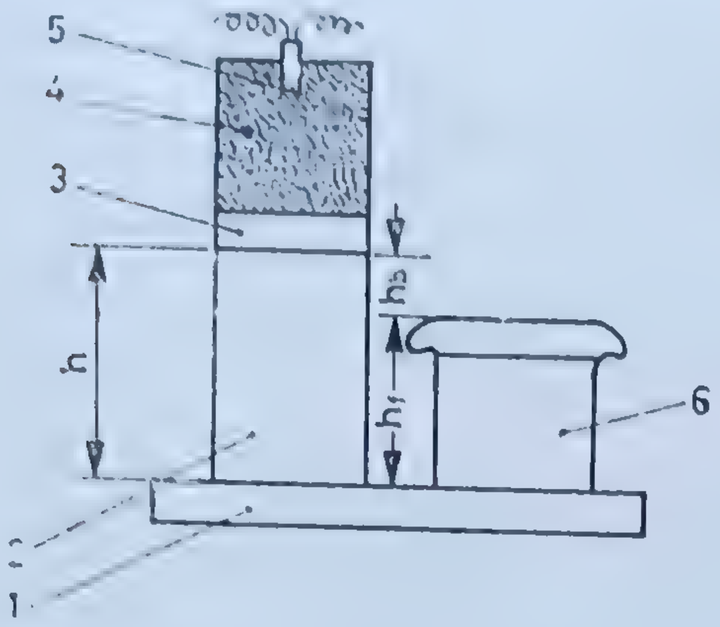


Fig. 5. Dispozitiv pentru măsurarea brizanței:
1 — placa de bază; 2 — cilindrul de plumb; 3 — discul de oțel; 4 — cartușul; 5 — capsa detonantă; 6 — cilindrul de plumb deformat.

Metoda constă în măsurarea creșterii volumului unui cilindru practicat într-un bloc de plumb (și acesta tot de formă cilindrică), în care e. a fost supus descompunerii sub formă de detonație. Testul se efectuează cu 10 g e., care se introduce în cavitatea cilindrului, împreună cu capsa detonantă, care se amorsează cu un fitil. Spațiul liber de deasupra e. se umple cu nisip de cuarț. Se măsoară (de exemplu, cu apă) volumul inițial și după explozie (v. fig. 6.). Diferența, în

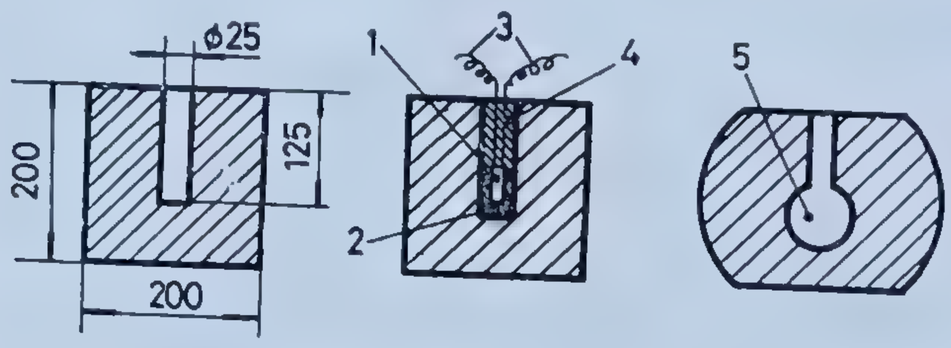


Fig. 6. Reprezentarea schematică a determinării capacității de lucru mecanic a explozivului:
1 — capsa detonantă; 2 — cartușul exploziv; 3 — reofori; 4 — umplutura cu nisip nepresat.

cm³, reprezintă capacitatea de lucru a substanței e. Se ia media aritmetică a trei determinări. Există și alte metode de determinare, de exemplu prin comparație cu un e. cunoscut, cum ar fi acidul picric cristalizat. Se detonează într-un bloc de plumb 10 g acid picric. Se detonează prin încercări o cantitate din e. de analizat, necesară pentru a produce același efect. Coeficientul de utilizare practică a substanței în raport cu acidul picric este:

$$\frac{100 \cdot 10}{g} \qquad (9)$$

g fiind greutatea în grame din e. de analizat.

Determinarea căldurii de explozie și a căldurii de ardere. Căldura de explozie reprezintă diferența dintre căldura de formare a e. și cele ale produselor de detonație. Măsurarea ei se face cu bomba calorimetrică, care se introduce într-un calorimetru în care se detonează o anumită cantitate de e. sub atmosferă de azot. Dacă se consideră că toți atomii reducători din molecula e. se oxidează cu oxigenul în exces, la treapta lor maximă de oxidare, atunci aceasta reprezintă căldura de combustie. Determinarea ei se face tot cu o bombă calorimetrică (denumită și obuz calorimetric) introdus într-un calorimetru și în care se face să explodeze o mică cantitate de e. în prezența oxigenului sub presiune. Este important de diferențiat căldura de combustie, care este o mărime termodinamică, de cea de explozie, care depinde de regimul de descompunere ales, adică de condițiile în care se găsește substanța și de modul în care a fost amorsată.

FABRICAREA E.

Clasificarea e. poate fi făcută în mai multe moduri, ca de exemplu: e. produse pure și amestecuri; după natura riscului la manipulare, depozitare și transport; după starea de agregare; după sensibilitate; după performanțe sau după grupa care conferă caracterul exploziv, ca în tabelul 4. Pentru descrierea proceselor tehnologice de fabricare a e. este mai practic să se păstreze clasificarea inițială, recurgîndu-se la sistematizările conform cu cele din tabelul 4, în cadrul grupelor: e. de amorsare primară, e. de amorsare secundară, e. (pulberi) deflagranți și e. pentru rachete.

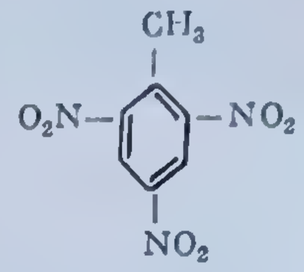
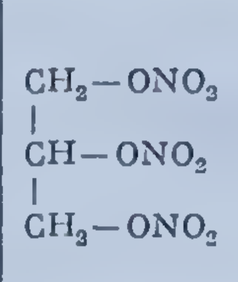
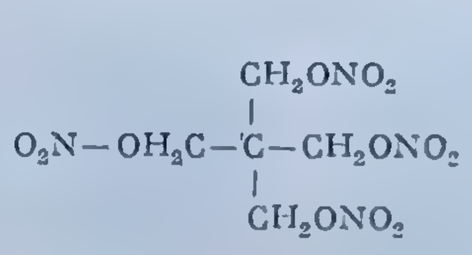
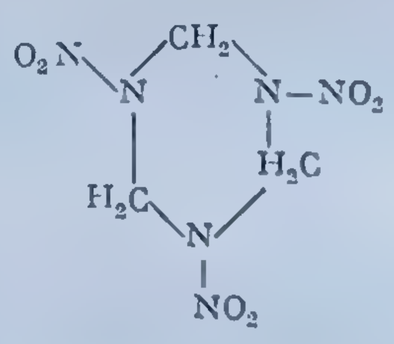
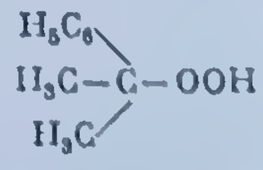
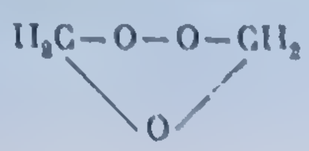
1. E. de amorsare primară

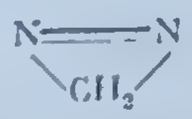
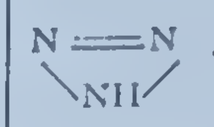
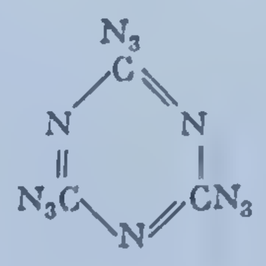
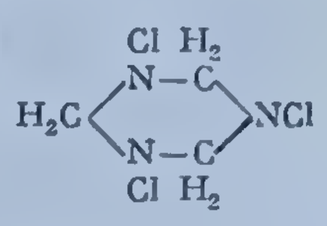
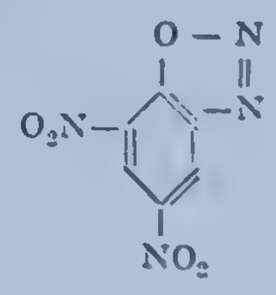
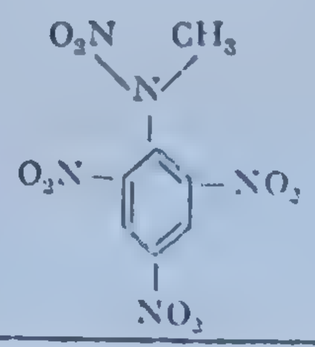
E. din această grupă sînt compuși chimici care, în cantitățile cele mai mici — zecimi de gram sau chiar mai puțin —, sub influența unor impulsuri inițiale simple, se descompun direct cu apariția undei de șoc și declanșează reacția chimică a e. de amorsare secundară. În practică, pentru realizarea acestui „releu detonant", e. de amorsare secundară face contact intim cu e. de inițiere. E. de amorsare primară (de inițiere) în stare pură sînt extrem de sensibili față de acțiunile exterioare și au o mare capacitate de amorsare. Mijloacele tehnice prin care se transmite detonația se numesc „capse detonante". În cantități și mai mici, sutimi de gram, e. de inițiere, amestecați cu azotat de potasiu, azotat de bariu, clorat de potasiu, peroxid de bariu, sulfură de antimoniu, magneziu, aluminiu etc., formează compoziții pirotehnice pentru amorsarea deflagrațiilor în pulberile explozive și sînt cunoscute sub denumirea de „capse de aprindere". E. de amorsare primară al cărui rol este de a face sensibilă compoziția, i se adaugă unii moderatori, pentru a împiedica transformarea deflagrației în detonație, dar fără a întrerupe lanțul de reacție. Moderatorii sînt de trei feluri: (1) sensibilizatori, care măresc sensibilitatea la șoc a inițiatorilor, dar nu intervin în reacție, ca de exemplu pulberea de sticlă și de carborundum; (2) substanțe bogate în oxigen, cum sînt cloratul de potasiu, azotatul de bariu și de potasiu, peroxidul de plumb; și (3) combustibili ca sulfură de antimoniu și siliciură de calciu sau gumă arabică, folosită și ca liant. Primele compoziții pentru capsele de aprindere erau cu fulminat de mercur și clorat de potasiu dar din cauza efectului coroziv a fost înlocuit parțial cu trinitrorezorcinat de plumb. În cele ce urmează se dau două asemenea compoziții: fulminat de mercur, 40%, clorat sau azotat de potasiu și sulfură de antimoniu, cîte 30%, și trinitrorezorcinat de plumb, 40%, azotat de bariu, 44%, peroxid de plumb, 7%, siliciură de calciu, 6%, tetrazen (guanilnitrozoaminoguanil tetrazen), 3%.

1.1. *Fulminatul de mercur*, $C{\equiv}N-O\rangle Hg$ (C≡N—O), primul dintre e. de inițiere, folosit încă din anul 1815. Caracteristicile sale de e. de inițiere sînt date în tabelul 5. Se prezintă sub formă de cristale octaedrice, de culoare albă-cenușie, cu greutatea specifică 4,43. Densitatea aparentă, netasat, este de 1,35—1,75. Comprimat la 200—3500 bari, se obțin densități cuprinse între 3—4,3. La 19°C se dizolvă 0,16 g fulminat în 100 cm³ apă, iar la 100°C, 8 g. Se poate păstra în apă rece timp de 3—4 luni. Solubil în alcool etilic și în soluție 25% amoniac, ca și în soluție de amoniac, alcool etilic și apă 2 : 1 : 1. Prin umezire își pierde progresiv proprietățile detonative, iar, la 30% umiditate, nu se mai aprinde. Detonează instantaneu la 200°C. Reducerea sensibilității fulminatului se poate face prin flegmatizare cu parafină, ceară, ulei ș.a.

Tabelul 4

Clasificarea explozivilor substanțe pure după grupa care conferă caracterul exploziv

Nr. crt.	Denumirea grupei	Denumirea explozivului substanță pură	Formula chimică
1	2	3	4
1	*Compuși nitrați* (substituirea hidrogenului cu radicali nitro (NO_2) în molecula alifatică sau aromatică).	Trinitrotoluenul	
		Nitrometanii	CH_3NO_2
2	*Nitroesteri* (înlocuirea grupei OH din molecula de alcool cu grupa $O-NO_2$)	Trinitroglicerina	
		Tetranitropentaeritrita	
3	*Nitramine* (înlocuirea unui atom de hidrogen legat de azot cu radicalul $>N-NO_2$)	Hexogenul (ciclotrimetilentriamina)	
4	*Cloraţi şi percloraţi*	Cloratul de potasiu Percloratul de amoniu	$KClO_3$ NH_4ClO_4
5	*Peroxizi şi ozonide* (derivaţi din H_2O_2 sau din reacţia O_3 cu compuşi nesaturaţi)	Hidroperoxidul de izopropil benzen (cumenul)	
		Ozonida de etenă	

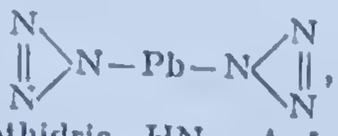
1	2	3	4
6	*Compuşi cu dublă şi triplă legătură:* N=N; N≡N	Diazometanul	
		Acidul azothidric	
		Azida de plumb	$Pb(N_3)_2$
		Triazida cianurică	
7	*Cloramine* (care cuprind legătura N—Cl)	Clorura de azot	NCl_3
		Ciclotrimetilen tricloramina	
8	*Compuşi cu legătură* C=N *şi* C≡N (compuşi ai acizilor fulminic şi cianhidric)	Fulminatul de mercur	$Hg(C{\equiv}N{-}O)_2$
		Acidul cianhidric	$H{-}C{\equiv}N$
9	*Acetiluri*	Acetilura de argint Acetilura de cupru	$Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag$ $Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu$
10	*Compuşi cu mai multe grupe cu caracter exploziv*	Diazodinitrofenolul	
		Trintrofenilnitramina	

Tabelul 5

Unele caracteristici tehnice ale unor explozivi de inițiere

Nr. crt.	Denumirea explozivului	Formula chimică brută	Masa molară kg/kmol	Căldura de formare, kcal/mol		Bilanțul de O_2 atom-g/kg	Temperatura de inflamabilitate °C	Sensibilitatea la impact kgm	Sensibilitatea la frecare kgf	Densitatea de încartușare g/cm³	Viteza de detonație m/s	Volumul specific al produsului de detonație l/kg	Căldura de explozie kcal/kg	Temperatura de explozie °C	Căldura de combustie la volum constant kcal/kg	Capacitatea de lucru mecanic cm³
				La volum constant	La presiune constantă											
1	Fulminatul de mercur	$C_2O_2N_2Hg$	284,6	−63,5	−64,1	−7,02	210	0,18	0,43	1,25 1,66 3,07 3,30 3,96	2300 2760 3290 4480 4740	243	427	4350	938	110
2	Azida de plumb	N_6Pb	291,2	−104,7	−103	−3,43	345	0,41	0,12	3,8	4500	308	367	3750	630	115
3	Trinitro-rezorcinat de plumb	$C_6H_3O_9N_3Pb$	468,2	199,8	204,1	−9,61	280	0,15	0,08	0,93 2,60 2,90	2100 4900 5200	368	457	2700	1111	—
4	Tetrazen	$C_2H_2ON_{10}$	188	—	—	−37,23	130	—	—	—	—	1190	658	—	—	—
5	Diazodi-nitrofenol	$C_6H_2O_5N_4$	210	−76,6	−79,8	−38,9	170	0,11	—	0,90 1,50 1,60	4400 6000 7900	865	820	3700	2640	230

Se fabrică prin oxidarea alcoolului etilic cu acid azotic, în prezența mercurului metalic. Conform cu STAS 7853-67, se fabrică 4 calități de fulminat, funcție de durata de depozitare necesară (peste 15 ani ÷ 6 luni) respectiv, calitate superioară, cal. I, II și III. Fulminatul de argint se fabrică prin dizolvarea unei părți de argint într-un amestec de 8,5 părți acid azotic și 1,2 părți apă, totul încălzit la 90—95°C, la care se adaugă 12,25 părți alcool etilic 95%. Este o pulbere amorfă, mai puțin sensibilă la impact decît fulminatul de mercur, dar mai sensibilă la căldură. Este un inițiator de detonație mai eficient decît fulminatul de mercur, dar mult mai scump.

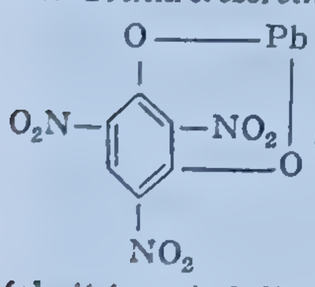
1.2. *Azida de plumb*,  , este sarea de plumb a acidului azothidric, HN_3. A fost descoperită în 1891—1892, iar din 1931 începe să fie folosită în capsele detonante. Este o substanță microcristalină, apărînd sub 2 forme: ortorombică, stabilă la temperaturi înalte dar sensibilă la acțiuni exterioare, cînd explodează chiar sub apă, și monoclinică, stabilă la temperatura ambiantă, dar mai puțin sensibilă. Este o substanță de culoare albă pînă la slab gălbui, care cu timpul devine brună. Este practic insolubilă în apă rece (0,023% la 18°C), puțin solubilă în apă caldă (0,09% la 70°C), insolubilă în solvenți organici, solubilă în acetat de sodiu soluție apoasă (2,02% la 80°C). Reacționează cu cuprul, în prezența vaporilor de apă și a CO_2, formînd azida bazică de cupru, foarte sensibilă la acțiuni mecanice. Se descompune prin fierbere în apă sau prin tratare cu acizi sau cu alcalii. Ea nu arde ci numai detonează, din care cauză nu se folosește la fabricarea capselor de aprindere. Explodează la temperaturi ridicate, 310°C, și are o capacitate de amorsare de 3—10 ori mai mare decît a fulminatului de mercur, în schimb la acțiuni mecanice este de două pînă la de trei ori mai puțin sensibilă. Nu este sensibilă la percuție, deci nu poate fi folosită la fabricarea capselor detonante prin împungere. Presiunea de presare și temperaturile scăzute nu influențează sensibilitatea azidei de plumb. Se fabrică din azidă de sodiu și acetat sau azotat de plumb. Azida de sodiu se fabrică, la rîndul ei, din amidură de sodiu și protoxid de azot, iar protoxidul de azot din azotat de amoniu, încălzit la 250°C, conform cu reacțiile:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O \qquad (10)$$

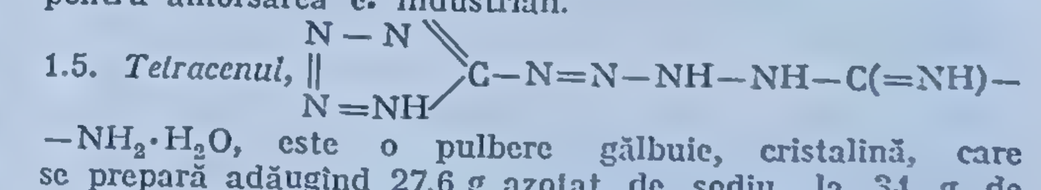
$$N_2O + NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + H_2O \qquad (11)$$

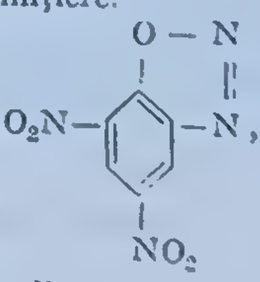
$$2NaN_3 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(N_3)_2 + 2NaNO_3 \qquad (12)$$

La rîndul ei amidura de sodiu se fabrică din sodiu metalic topit, peste care se trece amoniac la 250—300°C. Azida de argint se prepară în mod similar cu cea de plumb, este un detonator ceva mai bun decît acesta din urmă, însă este mult mai scumpă.

1.3. *Trinitrorezorcinatul de plumb* (stifnatul de plumb),  , preparat pentru prima dată în 1914 și folosit începînd din 1935. Se prezintă sub formă de cristale rombice, fine, de culoare galben-închis, avînd greutatea specifică 3,1 și în vrac, netasat, 1,6 g/cm³. Este solubil în alcool și în soluție de acetat de amoniu, puțin solubil în apă, (0,04 g/100 cm³ la 15°C) și practic insolubil în solvenți organici, eter și acetonă. La 17°C, monoetanolamina dizolvă 30% din greutatea sa. Este descompus de acidul azotic și de acidul sulfuric concentrat. Temperatura sa de inflamabilitate, măsurată după procedura generală de creștere cu 5°C/minut, este 280°C. Nu reacționează cu metalele din care sînt confecționate capsele, nu intră în reacție nici cu e. brizanți cu care vine în contact, dar este sensibil la scînteie electrică. Sensibilitatea la șoc este apropiată de cea a fulminatului de mercur iar la frecare de cea a azidei de plumb. Viteza de detonare descrește cu creșterea densității, iar la o anumită treaptă de comprimare nu mai detonează sub acțiunea unei flăcări. Este folosit împreună cu azida de plumb. Se fabrică din trinitrorezorcină (acid stifnic), oxid de magneziu sau bicarbonat de sodiu și azotat de plumb. Practic se produce trinitrorezorcinatul de magneziu sau de sodiu, care apoi reacționează cu azotatul de plumb. Are o mare capacitate de inițiere, este folosit ca element component al relelor detonante cu mare sensibilitate la jet de flacără și mică sensibilitate la lovire, șocuri și trepidații. Este component în realizarea capselor de aprindere pentru cartușe și focoase. Poate fi descompus de o soluție de 20% sodă sau 20% acetat de amoniu, la care se adaugă bicromat de sodiu.

1.4. *Tetrazenul*, , ($C_2H_8N_{10}O$), a fost preparat prima dată în 1910, dar folosit abia după 1930 ca e. de inițiere. Este o pulbere fină, cristalină, de culoare gălbuie, cu greutatea specifică 1,17 g/cm³, insolubil în apă și în solvenții organici obișnuiți. Este solubil în acid clorhidric concentrat. În combinație cu acizii slabi formează săruri explozive, cu sensibilitate și capacitate de inițiere mult mai mari decît tetrazenul. Se poate fabrica dintr-o sare de aminoguanidină cu azotat de sodiu în soluție apoasă acidă. Tetrazenul este descompus de către acizii tari. Este descompus de apa fierbinte, procedeu folosit și pentru distrugerea lui. Încălzit lent, la peste 70°C se descompune. Comparativ cu ceilalți e. de inițiere, tetrazenul are cea mai scăzută temperatură de inflamare. Are o sensibilitate la lovire și percuție mai mare decît a fulminatului de mercur iar sensibilitatea la șoc asemănătoare cu a acestuia. Capacitatea de inițiere a tetrazenului este mai mică decît a fulminatului de mercur, motiv pentru care nu se întrebuințează singur ca e. de inițiere, ci în general în amestec cu azida de plumb. Brizanța și sensibilitatea tetrazenului scad pe măsură ce crește presiunea de presare. Se folosește ca element component în alcătuirea compozițiilor de aprindere, la fabricarea capselor pentru cartușe. În amestec cu trinitrorezorcinatul de plumb, se folosește ca e. de inițiere, pentru încărcarea capselor detonante pirotehnice și electrice, pentru amorsarea e. industriali.

1.5. *Tetracenul*,  , este o pulbere gălbuie, cristalină, care se prepară adăugînd 27,6 g azotat de sodiu, la 34 g de 1-aminoguanidinăhidrogencarbonat, în 15,7 g acid acetic glacial în 2500 ml apă la 30°C. Temperatura sa de aprindere este mult mai scăzută decît a fulminatului de mercur, dar cu aceeași sensibilitate la impact. Se folosește ca ingredient pentru compozițiile de inițiere.

1.6. *Diazodinitrofenolul*,  , este o substanță cristalină de culoare galbenă, care, atunci cînd are impurități, schimbă culoarea în brun. La 30—40°C are o solubilitate de 0,08% în apă, este puțin solubil în alcool metilic, etilic și în benzen. Este solubil în acetonă, nitrobenzen, anilină, nitroglicerină, acid acetic, acid clorhidric ș.a. Soluțiile de NaOH 0,5% îl descompun. Umiditatea îi reduce sensibilitatea. Peste 180°C detonează în contact cu metalele încălzite. Are cea mai mare capacitate de lucru mecanic dintre toți e. de amorsare primară, 230 cm³, și brizanță, de

asemenea, foarte mare. Are capacitate de amorsare mai bună decît fulminatul de mercur şi decît azida de plumb. De asemenea cea mai mică sensibilitate la lovire. În vid, la 110—120°C, se descompune.

2. E. de amorsare secundară

E. de amorsare secundară includ un considerabil număr de compuşi organici şi anorganici, caracterizaţi printr-o sensibilitate relativ scăzută comparativ cu cei de amorsare primară, faţă de solicitările mecanice şi termice exterioare. Acest avantaj permite fabricarea, depozitarea, transportul, manipularea şi întrebuinţarea lor în condiţii de securitate mărită. E. de amorsare secundară se produc şi se folosesc ca substanţe unitare sau ca elemente componente în amestecurile explozive. Din prima categorie fac parte: compuşii nitraţi, esterii acidului azotic, nitraminele, precum şi o serie de alte substanţe menţionate în tabelul 4. Din prima categorie fac parte: compuşii nitraţi, esterii acidului azotic precum şi o serie de alte substanţe menţionate în tabelul 4. Din cea de a doua categorie fac parte „e. binari" (pentru încărcare sub formă topită în grenade sau bombe), „e. metalizaţi" (amestecuri de TNT cu aluminiu sau cu alte metale) şi e. minieri de tipul dinamitei. E. de amorsare secundară, substanţe unitare, se împart în patru grupe: (1) esteri ai acidului azotic (nitroglicerina, nitroglicolul, nitropentaeritrita, nitromanita, nitrocelluloza ş.a.); (2) nitroderivaţi (acidul picric, trinitrotoluenul, hexanitrodifenilamina); (3) nitraminele (hexogen, octogen, nitroguanidina, tetrilul); (4) săruri (picrat de amoniu, azotat de amoniu).

2.1 *Esterii acidului azotic*

2.1.1 *Nitroglicerina* (trinitrat de glicerină), CH_2-O-NO_2 | $CH-O-NO_2$, | CH_2-O-NO_3 (v. tabelele 2 şi 6), masa moleculară 227,1, în stare pură este incoloră, produsul industrial este uşor colorat în brun; fără miros la temperatura ambiantă, la 40—50°C are un miros caracteristic; p. f. 145°C cu descompunere violentă, d_{15}^{20}: :1,596; tensiunea de vapori: 0,0015 mmHg la 20°C şi 0,06 mmHg la 60°C; viscozitatea: 35,5; 21,0; 9,4; şi 6,8 cP la 20, 30, 50 şi 60°C, respectiv; căldura de combustie: 1603 kcal/kg. Nitroglicerina formează prin îngheţare cristale dipiramidale care se topesc la 13,2°C şi cristale triclinice care se topesc la 2,2°C şi care sînt foarte instabile. Nitroglicerina nu este practic higroscopică, dar este puţin solubilă în apă (la 15, 20 şi 50°C, 1 litru de apă dizolvă: 1,6; 1,8 respectiv 2,5 g). Este însă complet solubilă în metanol, acid acetic anhidru, benzen, toluen, xilen, fenol, nitrobenzen, TNT, piridină, cloroform, dicloroetan, nitro- şi dinitroglicol ş.a. Este parţial solubilă în alcool etilic anhidru (la 20°C, 100 g alcool etilic dizolvă 43 g nitroglicerină) şi, în amestecuri sulfonitrice de diverse compoziţii (între 3 şi 6 g/100 g amestec sulfonitric). De asemenea nitroglicerina dizolvă nitroceluloza pe care o gelatinizează. Nitroglicerina are o stabilitate chimică foarte mică, fiind cel mai puţin stabil dintre e. cu întrebuinţări practice. Acizii şi bazele o descompun chiar la temperatura ambiantă, de asemenea soluţiile alcoolice de KOH o descompun cu formare de azotiţi şi azotaţi. Transformarea explozivă a nitroglicerinei are loc conform reacţiei:

$$32C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 96CO_2 + 80H_2O + 6NO + 45N_2 + 5O_2 \quad (13)$$

Proprietăţi chimice şi termochimice. Căldura de explozie: 1455 cal/g; temperatura de explozie: 4250°C; volumul specific de gaze: 715 l/kg; capacitatea de lucru mecanic (STAS 8448-69): 100—500, funcţie de tipul capsei detonante; viteza de detonaţie: 1500—8500 m/s. Nitroglicerina are bilanţul de oxigen pozitiv: +3,5%, fapt care-i permite amestecarea cu e. cu bilanţ de oxigen negativ, ca de exemplu TNT, nitroceluloza ş.a. Este un e. foarte puternic, explozia sa se datoreşte unei oxidări intramoleculare. Datorită sensibilităţii mari la şocuri, frecări, loviri, se transportă numai în vase speciale din gutapercă sau ebonitate, ori din cupru sau alamă cauciucate. Nitroglicerina este o substanţă toxică, vaporii inspiraţi produc intoxicaţii. În contact cu pielea produce arsuri grave. Are acţiune vasodilatatoare, îndeosebi asupra arterelor coronariene, în doze de 0,6 mg.

Procedee de fabricare a trinitroglicerinei. Nitrarea glicerinei de calitate superioară, aproape anhidră, lipsită de substanţe oxidabile, cu concentraţie ridicată, aproape chimic pură („glicerină grad nitrare") cu amestec sulfonitric, la temperaturi cuprinse între 0 şi 30°C, sub agitare cu aer comprimat sau mecanică, se poate realiza discontinuu sau continuu. Amestecul de nitrare, format din acid sulfuric oleum 20—30% şi acid azotic 99%, se alege astfel încît după transformarea glicerinei să rămînă o cantitate minimă de acid rezidual, cu o solubilitate minimă pentru nitroglicerină. Această compoziţie optimă pentru acidul rezidual este de aproximativ 70% H_2SO_4, 15% HNO_3 şi 15% H_2O, care dizolvă în 100 părţi 2,36 părţi nitroglicerină. Acest acid rezidual, după separarea nitroglicerinei se recondiţionează pe loc (transportul nefiind recomandabil din cauza pericolului de explozie a nitroglicerinei dizolvată) şi se reintroduce în procesul de nitrare. În procedeele discontinui se folosesc nitratoare din plumb, cu agitare cu aer comprimat şi cu serpentină interioară de răcire, cu apă sau cu solă. Instalaţia este în construcţie subterană, şarjele fiind de 100—250 kg glicerină, chiar şi de 800—1000 kg, din care se obţin 2300 kg nitroglicerină. Diferenţa mică de greutate specifică între ulei, 1,6 faţă de 1,7 a acidului, face ca timpul de decantare să ajungă la aproape 1 h. Accelerarea decantării se face prin adaosuri de ulei de parafină sau vaselină lichidă (0,1‰ în greutate) sau adaos de fluorură de sodiu. Produsul separat este spălat cu apă şi cu soluţie alcalină, apoi din nou cu apă caldă. Din acidul rezidual se mai separă, după 24 h, o parte din uleiul exploziv, în vasele de separare ulterioară. Randamentul global este 96%. Procedeele continui, Schmid-Meissner şi Biazzi, capătă o răspîndire mult mai mare, datorită avantajelor pe care le prezintă: vase mult mai mici, clădiri şi cheltuieli de investiţii mai reduse, iar în caz de explozie numai maximum o treime din cantitatea de nitroglicerină prezentă în hala de fabricaţie este susceptibilă de explozie. *Procedeul Schmid-Meissner.* Ca în toate procedeele continui pentru fabricarea nitroglicerinei, reactorul de nitrare este umplut de la început şi tot timpul funcţionării cu acidul rezidual epuizat. Acesta nici nu separă nitroglicerină şi nici nu mai poate reacţiona cu glicerina pentru a produce în continuare nitroglicerină. În acest mediu se introduc, în locuri diferite, sub agitare mecanică puternică, glicerină şi acid sulfonitric, dozate exact. Debitele de alimentare sînt reglate funcţie de capacitatea de preluare a căldurii. Reactorul de nitrare, fig. 7, este format dintr-un răcitor tubular cilindric, prevăzut în centru cu un agitator. Circulaţia acidului rezidual din reactor împreună cu reactanţii este dirijată să parcurgă răcitorul tubular, controlînd astfel temperatura. Prin preaplin, amestecul ajunge în partea de mijloc a separatorului 2, montat oblic. Pe la partea superioară, uleiul separat ajunge în coloana de spălare. Acidul rezidual, liber de nitroglicerină, ajunge la recipientul de depozitare. Uleiul exploziv este spălat cu apă, apoi cu o soluţie alcalină 3,5—4% şi, în sfîrşit, cu apă călduţă. Randamentele sînt aceleaşi ca şi în procedeul discontinuu.

Procedeul Biazzi. Reacţia are loc tot în acid rezidual. Toate utilajele sînt construite din oţel inoxidabil; conform cu fluxul tehnologic din fig. 8, din reactor, nitroglicerina trece continuu prin separator şi apoi în diverse vase de spălare, funcţie de utilizările care se vor da produsului (e. sau pulbere). Apoi, cu o emulsie neutră, neexplozivă, într-o cantitate de apă egală cu nitroglicerina, se scurge în depozitul de uleiuri explozive în care are loc separarea completă de apă. Spre deosebire de procedeul Meis-

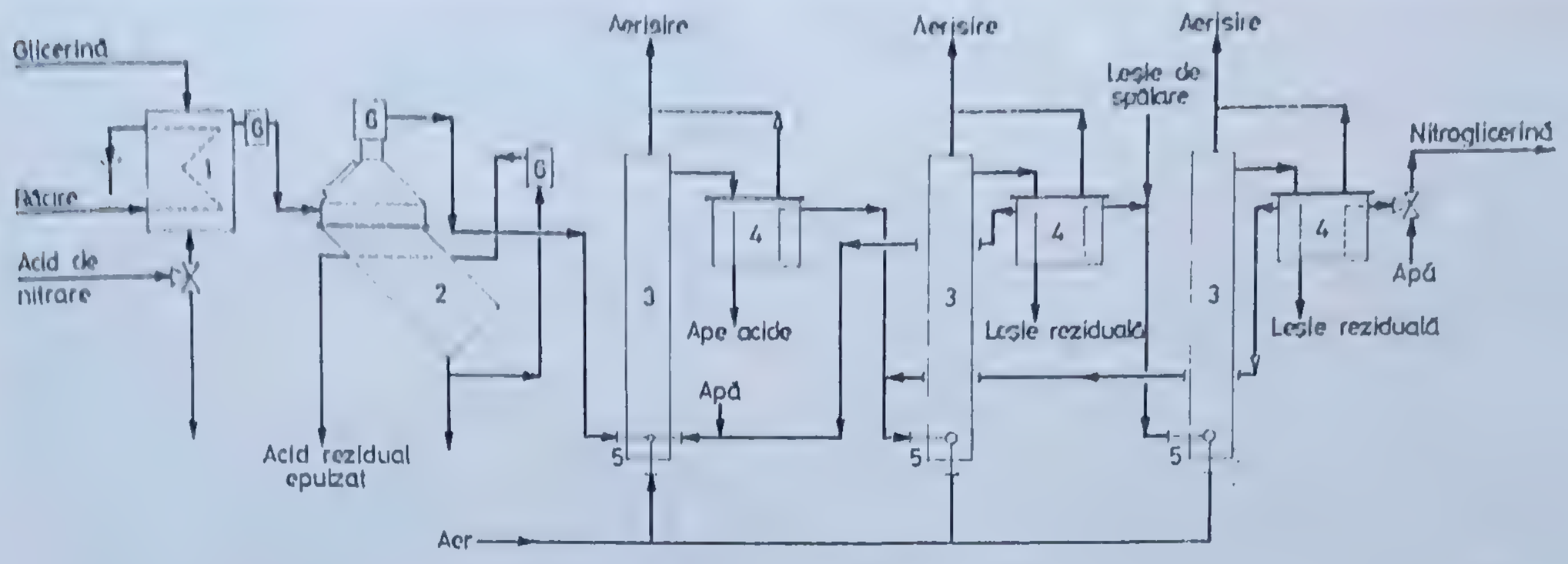


Fig. 7. Instalația Schmid-Meissner pentru nitrarea continuă a glicerinei:
1 — reactor de nitrare; 2 — separator; 3 — coloane de spălare; 4 — rezervoare intermediare; 5 — injector cu aer comprimat; 6 — vase cu preaplin.

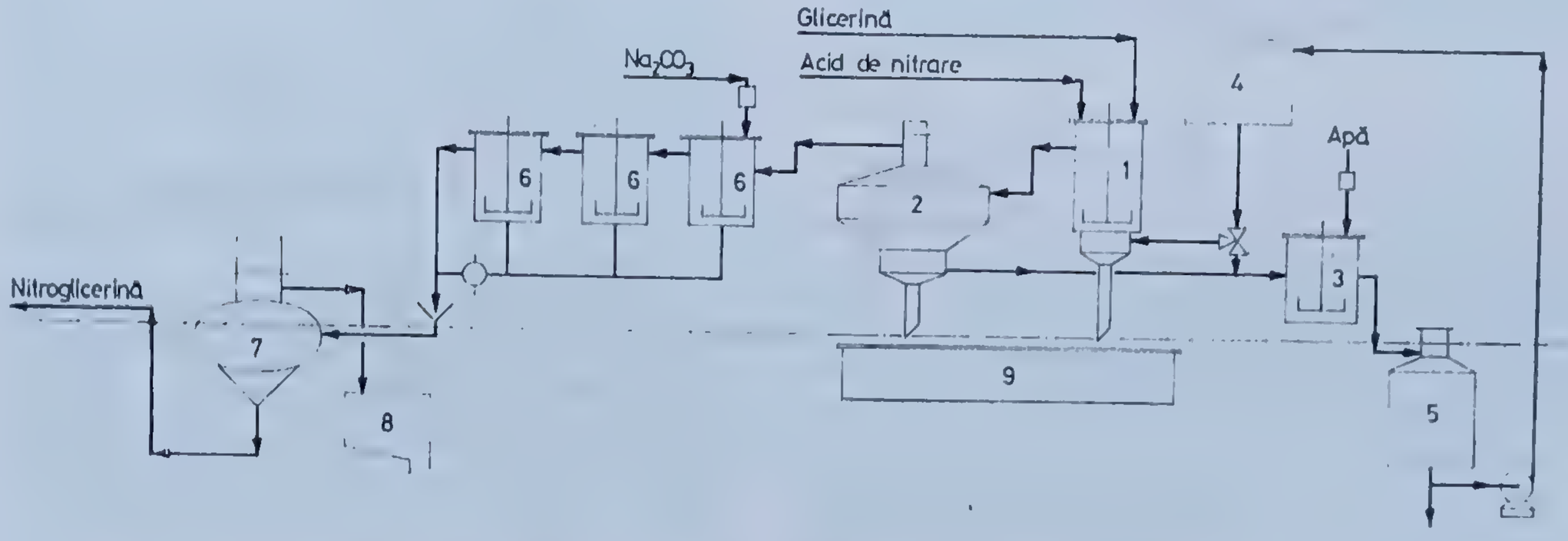


Fig. 8. Instalația Blazzi pentru nitrarea continuă a glicerinei:
1 — reactor de nitrare; 2 — separator; 3 — vas de diluare pentru acidul rezidual; 4 — acid de dislocuire; 5 — separare ulterioară; 6 — vase de spălare cu agitator; 7 — separator; 8 — rezervor pentru ape reziduale; 9 — rezervor de siguranță.

sner, aparatele de spălare sînt cu agitare mecanică. Instalația poate fi folosită și pentru alte nitrări, cu eventuale mici adaptări. În afara acestor două procedee continue, mai există și procedeul cu reactorul în formă de injector, căldura de reacție fiind preluată în separator și în rezervorul-amestecător de acid de nitrare.

Întrebuințări. Nitroglicerina nu se folosește decît rareori ca atare, de obicei intră în compozițiile de fabricare a multor e. minieri. De obicei, se amestecă cu kieselgur și se comercializează sub denumirea de „dinamită". Se mai folosește în amestec cu azotatul de amoniu, TNT, pentru diverse întrebuințări industriale. Nitroglicerina intră ca element component, 50—90%, în amestecurile de e. gelatinoși, iar în proporție de 10—50% în amestecurile de e. plastici și, în proporție de 10—40%, în componența e. plastici de siguranță, din minele de cărbuni. Se mai folosește în compozițiile pulberilor omogene cu bază dublă și triplă.

2.1.2. *Nitroglicolul*, CH_2-O-NO_2 | CH_2-O-NO_2, este un e. de asemenea lichid. Temperaturile de congelare: $-22,3 \div -22,8$°C; p. f.: 197,5°C; gr. sp: 1,517, 1,496 și, respectiv, 1,490 la 0,15, și 20°C: d_4^{20}: 1,4918; n_D^{20}: 1,4463; viscozitatea: la 20, și la 54,4°C: 4,23 cP respectiv 1,98 cP. Miscibil, ca și nitroglicerina, cu cea mai mare parte a solvenților organici. În 100 ml apă se dizolvă la 20°C: 0,68 g nitroglicol iar la 50°C: 0,92 g. Cu nitroceluloza formează chiar la temperatura ambiantă o masă gelatinoasă ca o gumă. Se fabrică în aceleași instalații și în aceleași condiții ca și nitroglicerina.

Se pot obține direct amestecuri de nitroglicerină-nitroglicol prin nitrarea unui amestec de glicerină și glicol. Avînd balanța de oxigen echilibrată, ecuația de transformare detonantă este:

$$NO_2-OCH_2-CH_2O-NO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + N_2 + 1705 \text{ cal/g} \qquad (14)$$

Viteza de detonație a nitroglicolului este de 1000—8300 m/s, valoarea minimă obținîndu-se cu 80 g trinitrofenol ca inițiator. Capacitatea de lucru mecanic 650 cm³, iar sensibilitatea la lovire este de 5—6 ori mai mică decît a nitroglicerinei. Este toxic, din care cauză în hala de fabricație este necesară ventilația forțată. *Întrebuințări.* Se folosește ca e.

necongelabil pentru temperaturi scăzute, iar cu nitroglicerina se amestecă în proporţie de 20...75%. Se mai foloseşte la fabricarea pulberilor cu bază dublă şi triplă.

2.1.3. *Dinitrodiglicolul*, $O(CH_2CH_2ONO_2)_2$, este un lichid incolor, uneori slab-gălbui, fără miros, masa mol: 196,1; d_{15}^{20}: 1,385; n_D^{20}: 1,4517; presiunea de vapori la 20°C: 0,036 mmHg, iar la 60°C: 0,13 mmHg, cristalizează la 3°C într-o formă stabilă şi la −10,4°C într-o formă labilă. Se fabrică în aceleaşi instalaţii ca nitroglicerina, la temperaturi de 15...20°C, cu amestec nitrant format din 36% HNO_3 şi 64% H_2SO_4 oleum 5%. Se foloseşte ca element component pentru pulberile cu bază dublă şi triplă. Pulberile fabricate cu dinitrodiglicol sînt folosite drept combustibil solid pentru rachete şi ca încărcătură de azvîrlire pentru muniţiile de artilerie. Se mai foloseşte la fabricarea e. industriali gelatinizaţi, plastici şi pulverulenţi.

2.1.4. *Tetranitratul de pentaeritrită*, $C(CH_2O-NO_2)_4$, are masa mol: 316,2 (v. tabelul 2); p.t.: 140−141°C; gr. sp: 1,77; viteza de detonaţie: 8300 m/s; căldura de ardere: 1960 cal/g; căldura de explozie: 1400 cal/g; proba Abel la 80°C > 60 min. Nu este solubil în apă şi nici higroscopic. Se dizolvă în acetat de etil şi în dimetilformamidă. Relativ stabil la alcalii, se preferă distrugerea prin ardere. Se fabrică din pentaeritrită şi acid azotic concentrat în exces mare, (1:5 pînă la 1:8), printr-o reacţie puternic exotermă. După separare acesta se spală, se neutralizează şi se recristalizează din acetonă. Este unul din e. de amorsare secundară cu cea mai mare sensibilitate la acţiuni mecanice: frecare, lovire, strivire. Are balanţa de oxigen negativă, −10,12%. Viteza de detonaţie creşte cu densitatea: la 0,45, 3150 m/s şi cea maximă, 5550, la densitate 1,0. Manipularea uscată este foarte periculoasă, se preferă umezirea la 20%, însă şi operaţiile de uscare sînt de asemenea periculoase. *Întrebuinţări.* Din cauza sensibilităţii mari, în stare pură, nu se prea foloseşte. Produsul flegmatizat cu ceară, parafină etc. are multe utilizări. Comparativ cu ceilalţi e. de amorsare secundară cristalizaţi, tetranitratul de pentaeritrită este cel mai puternic şi are cea mai mare capacitate de amorsare. Se foloseşte ca e. de amorsare secundară la încărcarea capselor detonante pirotehnice şi electrice şi la fabricarea fitilelor şi a cordoanelor detonante. În amestec cu TNT se foloseşte pentru amorsarea e. cu sensibilitate mică. Se mai foloseşte şi la fabricarea e. antigrizutoşi.

2.1.5. *Nitromanita* (hexanitratul de manită), $NO_2CH_2(CHNO_3)_4CH_2NO_3$, este incoloră, cristale aciculare cu temperatura de topire: 110,7°C, s-a folosit pentru încărcarea capselor detonante în scopuri industriale. Are gr. sp: 1,604; căldura de ardere: 1501 cal/g; insolubilă în apă, solubilă în acetonă şi etanol cald. Se produce adăugînd manită, încet, în HNO_3 concentrat, în raport 1:5 în greutate. Se menţine temperatura de reacţie de 0°C, acidul azotic fiind agitat permanent. Produsul este păstrat umed sau sub apă, se usucă cu grijă înainte de întrebuinţare, deoarece nu poate fi depozitat. Are o sensibilitate la impact comparabilă cu cea a azidei de plumb. Se foloseşte pentru umplerea capselor detonante.

2.1.6. *Nitroceluloza* (nitratul de celuloză) este o substanţă albă, solidă şi fibroasă. Mono-, di- şi trinitratul de celuloză conţin: 6,75, 11,11, şi respectiv 14,14% N_2 prin înlocuirea grupelor OH cu ONO_2, după reacţia:

$$C_6H_{10}O_5 + xNHO_3 \rightarrow C_6H_{10-x}O_{5-x}(ONO_2)_x + xH_2O \quad (15)$$

în care x poate lua valori de la 1 la 3. Conţinutul de azot în nitroceluloză, respectiv gradul de nitrare se stabileşte funcţie de destinaţia produsului: cea cu conţinut de azot peste 12%, pentru fabricarea pulberilor omogene, şi cea cu conţinutul sub 12% pentru fabricarea filmelor fotografice şi a celuloidului. Nitroceluloza are greutatea specifică în funcţie de conţinutul de azot; de la 1,651, cea cu 11,52% N_2, la 1,674, cea cu 12,20% N_2, şi 1,682 cea cu 13,1% N_2. Nitroceluloza cu 13% N_2 conţine 1,5% umiditate, pe cînd cea cu 12% N_2, 2,5% umiditate. Şi solubilitatea în diverşi solvenţi depinde de gradul de nitrare. Nitroceluloza nu este solubilă în apă, dar este solubilă în alcool, eter şi în amestecul lor, acetonă, acetat de etil şi acetat de butil, nitroetan şi propenoxid. Solubilitatea nitrocelulozei cu grad de nitrare mic (colodiu) este completă în amestecul de alcool-eter şi numai parţială cea cu 13,30−13,70% N_2 (1,5−3,7%), acesta numindu-se fulmicoton. Nitroceluloza mai este solubilă în trinitroglicerină, în dinitroglicol, realizîndu-se gelifierea şi plastifierea nitrocelulozei. Are în general o bună stabilitate chimică, care scade cu creşterea gradului de nitrare şi depinde de condiţiile de păstrare (lumină, temperatură, umiditate) şi de impurităţile conţinute (acizi, baze, săruri). Mărirea stabilităţii se poate face prin adăugare de baze complexe ca, de exemplu, difenilamina. Transformarea explozivă a nitrocelulozei arată următoarele caracteristici termochimice şi explozive: căldura specifică de explozie: 1025 kcal/kg; volumul specific de gaze: 765 l/kg; temperatura de explozie: 3100°C; viteza de detonaţie: 6300 m/s; lucrul mecanic măsurat în blocul de plumb: 375 cm³. Nitroceluloza este foarte sensibilă la acţiunile mecanice, la aprindere prin scînteie şi la amorsarea cu capse detonante. *Fabricare.* Se foloseşte amestec sulfonitric cu compoziţie variabilă; pentru nitroceluloza cu conţinut mic de azot, se foloseşte un amestec cu 60% H_2SO_4, 24% HNO_3 şi 16% apă, iar pentru fulmicotoane, 68% H_2SO_4, 22% HNO_3 şi 16% apă. Se obţine 155−160% faţă de celuloza introdusă, pentru cele cu conţinut mic de azot şi de 170−172% pentru celelalte. Se lucrează cu exces mare de acid de nitrare, pentru 10 kg celuloză sînt necesari 350−500 kg amestec sulfonitric. Nitrarea se face în instalaţii din oţeluri inoxidabile şi anticorozive, lucrîndu-se de obicei prin procedee discontinui. Celuloza este spălată cu alcalii, apoi decolorată cu clor şi uscată pînă la 1% umiditate, conţinutul de celuloză fiind de 99%. Nitrarea se face sub agitare şi răcire continuă, temperatura se menţine între 10 şi 40°C, funcţie de calitatea dorită, iar introducerea acidului de nitrare se face în mai multe etape, la intervale de timp şi în cantităţi prestabilite. Prin centrifugare se separă acidul rezidual, iar nitroceluloza este stabilizată prin fierbere în autoclave, mărunţită şi spălată cu multă apă. Se obţine o pastă liberă de impurităţi, şi de acizi. Apoi se omogenizează mai multe şarje, se separă eventualele impurităţi (metale, nisip, lemn), se centrifughează din nou pînă la o umiditate de 30−40% şi cînd se transportă şi se manipulează fără pericole. *Întrebuinţări.* Nitroceluloza este un element principal care intră în compoziţia explozivilor industriali. În cei gelatinoşi se introduce în proporţie de 3−27%, în dinamită 1−10%, la fabricarea e. plastici pe bază de azotat de amoniu 0,8−4%, la e. plastici antigrizutoşi, pe bază de azotat de amoniu — e. de mare securitate — 0,25−1,5% etc. Nitroceluloze este un element de bază, de neînlocuit la fabricarea pulberilor omogene cu bază simplă (85−99,5%), a pulberilor cu bază dublă (50−70%) şi a combustibililor solizi pentru rachete, (30−60%) ca şi în pulberile omogene cu bază triplă (16−40%). Se mai foloseşte la fabricarea celuloidului şi a altor mase plastice, precum şi la fabricarea lacurilor de nitroceluloză, cu rezistenţă mare la intemperii şi la radiaţii luminoase.

2.1.7. *Nitroamidonul* şi *nitrozaharurile* se produc în mod asemănător cu nitroceluloza. Nitroamidonul nu este atît de stabil ca nitroceluloza, poate fi folosit ca e., mai ales împreună cu azotatul de amoniu, în raport de 35:65, şi are bilanţul de oxigen +0,75%. Nu prezintă prea mare interes ca e. Dintre nitrozaharuri, nitrolactoza, care poate avea la cei 12 atomi de carbon pînă la 8 grupe $O-NO_2$, are 15,95% N_2 dar nu are stabilitate bună. Nitraţii de zaharoză însă pot fi utilizaţi industrial, mai ales dacă nitrarea se face în

amestec 80/20 sau 75/25 glicerină/zaharoză, stabilizați cu 0,2% defenilamină și amestecați cu făină de lemn sau de cereale, care le conferă o bună stabilitate la proba de încălzire la 75°C. Puterea de explozie a acestor amestecuri este de 94—97% din cea a nitroglicerinei, în proba din blocul de plumb.

2.2. *Nitroderivații*

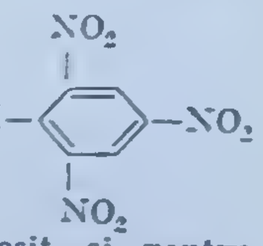
Nitroderivații sînt substanțe care conțin în moleculă grupa nitro, NO_2, cu atomul de azot legat direct la scheletul atomilor de carbon ai moleculei. Acestei grupe îi aparțin mulți nitroderivați ai hidrocarburilor alifatice și aromatice. În cele ce urmează se vor prezenta numai trinitrotoluenul și trinitrofenolul.

2.2.1. *Trinitrotoluenul*, TNT, $CH_3-C_6H_2(NO_2)_3$, masa mol: 227,13, are 6 izomeri dar în practică se folosește aproape exclusiv izomerul 2,4,6; a fost descoperit în 1862 și fabricat industrial din 1871. În țara noastră TNT se fabrică conform STAS 7878-77, calitatea I și II. Este o pulbere cristalină de culoare galbenă și gust amărui. Temperatura de cristalizare: 80,60 — 80,85°C, iar p.t., 81,8°C. TNT nu este higroscopic și practic insolubil în apă rece, la 100°C este solubil 0,15%. Solubil în acetonă, benzen, toluen, ca și în alți solvenți organici (eter, tetraclorură de carbon, cloroform, etanol, sulfură de carbon, piridină, acetat de metil), este de asemenea solubil în acid sulfuric și în acid azotic. Gr. sp: 1,554, iar în staro lichidă: 1,465. Suportă presiuni de pînă la 5000 bari fără să facă explozie. La temperatura ambiantă TNT este practic nevolatil iar la 100°C are presiunea de vapori 0,106 mm Hg și 250°C, 50 mm Hg; căldura de ardere: 3589 kcal/kg; căldura specifică: 0,309 la 0°C și 0,374 kcal/kg la 80°C (v. și tabelul 6). TNT are o stabilitate chimică mare; încălzit la 130°C timp de 100 h își modifică foarte puțin proprietățile explozive. La 290...330°C se aprinde și în spațiu deschis. În cantități mici arde liniștit cu flacără și fum mult, dacă însă se aprind cantități mari, de peste 1000 kg, în aer liber și încărcătură concentrată, descompunerea prin ardere se poate transforma în detonație. Cu alcaliile, oxizii alcalini și amoniacul formează compuși periculoși și foarte senzitivi. Sulfura de sodiu îl descompune fără a forma compuși periculoși, putînd deci să fie folosită pentru distrugerea lui. La detonație, reacția chimică poate avea loc după următoarea ecuație:

$$CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \rightarrow 2CO_2 + 2CO + 4C + H_2O + \\ + 1{,}2H_2 + 1{,}4N_2 + 0{,}2NH_3 \qquad (15)$$

Există și alte ecuații de descompunere detonantă a TNT, funcție de diverșii factori care o pot influența, în care se mai pot forma, în afara produselor din ecuația (15) și acid cianhidric, bicarbonat de amoniu, metan, amoniac etc. Limitele în care variază proprietățile explozive și termochimice sînt: căldura specifică de explozie: 910...1085 kcal/kg; temperatura de explozie: 2820...3630°C și volumul specific de gaze: 685...773 l/kg. Din cauza balanței negative de oxigen, la detonarea TNT rezultă substanțe de ardere incompletă și gaze toxice, care influențează negativ caracteristicile sale energetice și-l fac inutilizabil în subteran. Prin presare el devine mai sensibil la șocuri, frecare și impuls decît sub forma produsului grișat sau turnat. Astfel, TNT presat poate fi făcut să detoneze cu 0,38 g fulminat de mercur, pe cînd produsul turnat poate fi amorsat numai cu 1 g. Capacitatea sa de lucru mecanic este 260...310 cm^3 în blocul de plumb. Viteza de detonație: 5200...7300 m/s, crescătoare cu densitatea, de la 1,0...1,64 (v. și tabelul 6). *Fabricarea* TNT se poate face plecînd de la toluen anhidru și foarte pur și amestec sulfonitric de diverse concentrații, prin procedeele de nitrare în una, două sau trei trepte. Procedeul în trei trepte oferă avantajul randamentelor maxime, purității maxime și a celui mai eficient control al temperaturii și concentrației acidului. Toluenul se nitrează la mononitrotoluen cu acidul sulfonitric de la treapta a doua; corectat, apoi, mononitrotoluenul trece în cea de a doua treaptă de nitrare, cu acid reconcentrat din treapta a treia și, în sfîrșit, în cea de a treia treaptă. Concentrația acidului crește treptat și de asemenea și temperatura de lucru, în ordinea treptelor de nitrare. Produsul brut este impurificat cu izomerul β sau 2,3,4-TNT, cu izomerul γ sau 3,4,6-TNT, cu acid trinitrobenzoic, trinitrobenzen, și are un punct de congelare de 75—76°C. Produsul brut se spală cu apă fierbinte, apoi se adaogă apă rece pentru a aduce amestecul la 68°C cînd TNT cristalizează. Urmele de acid se spală cu alcalii, evitînd excesul, apoi sub agitare se adaogă o soluție de sulfit de sodiu 16—17% și sulfit acid de sodiu, 0,1...0,3%. După 15...30 minute de agitare, se trece în rezervorul de topitură unde se spală cu apă fierbinte. După aceea se usucă cu aer de 100°C sau chiar puțin mai cald. *Întrebuințări.* TNT este unul din cei mai importanți e. în domeniul economic și mai ales în cel militar. Se poate păstra cel puțin 20 ani, are sensibilitate mică și poate fi manipulat, transportat și folosit mai ușor decît alți e. TNT intră ca element component în compozițiile de e. pulverulenți și plastici, pe bază de azotat de amoniu cu destinație generală precum și în cei antigrizutoși. Se mai folosește ca element component în compozițiile pulberilor — combustibil solid pentru rachete. În domeniul militar se folosește singur sau în amestec cu alți e. ca hexogenul, octogenul, tetranitropentaeritrita ș.a. Amestecul de TNT cu azotatul de amoniu se numește comercial „Amatol". În amestec cu alți e. de amorsare secundară este folosit la fabricarea fitilului detonant.

2.2.2. *Trinitrofenolul* (TNF) sau acidul picric



este cel mai vechi e. secundar. Este folosit și pentru colorarea pieilor, lînei și mătăsii. După 100 ani de la descoperirea sa, în 1871, a fost pus la punct procedeul pentru detonarea sa. În afara proprietăților din tabelul 6, TNF sub formă cristalină are densitatea: 1,813; turnat: 1,589; netasat: 1,0. Se solidifică la 119,5°C (produsul pur la 121,5°C), prin presare la 4000 bari densitatea sa crește la 1,74. Pentru siguranță nu trebuie depășită presiunea de presare de 2000 bari, cînd densitatea sa este 1,67. Insolubil în apă rece, puțin solubil la cald, solubil în etanol, eter, benzen, toluen, acetonă. Cu majoritatea metalelor formează picrați, foarte sensibili. Nu reacționează cu aluminiul și cu staniul. Este stabil chimic, se topește fără să se descompună, la 200...210°C intră în descompunere iar la 300...310°C se aprinde. Arde cu fum mult în aer liber. Viteza de detonație crește cu densitatea de la 4020 m/s la 0,70 pînă la 7600 m/s la 1,60. Transformarea explozivă a TNF poate conduce la mai multe compoziții ale gazelor de reacție, ca și la TNT, variind căldura specifică de explozie (960...1000 kcal/kg), temperatura de explozie (3230...3530°C) și volumul specific de gaze (675...737 l/kg). Este toxic, o concentrație în mediul de lucru de 1,0...1,75 mg/m^3 provoacă intoxicații grave după 6 h. Zidurile clădirilor în care se fabrică sau se folosește TNF trebuiesc gudronate astfel încît să se evite formarea picratului de calciu, foarte sensibil. *Procedee de fabricație.* Nitrarea directă a fenolului este așa de violentă încît cu greu poate fi stăpînită. Din această cauză se produce mai întîi un amestec de acizi fenolsulfonici, care apoi se nitrează, în una sau mai multe trepte. Cel mai bun randament se obține cu 200 părți acid la 100 părți fenol. Un alt procedeu convertește dinitroclorbenzenul în dinitrofenol, prin reacția cu hidroxid de sodiu, urmată de nitrare la TNF. Se mai poate fabrica și printr-un procedeu catalitic, direct din benzen, cu azotat de mercur și acid azotic. *Întrebuințări.* TNF se folosește numai amestecat cu alți e., din cauza reactivității sale ridicate cu metalele. În amestec cu TNT, produsul se flegmatizează, reducîndu-i-se sensibilitatea și temperatura de topire. Formează cu picratul de amoniu și cu azotatul de amoniu, așa-numitul „EL"

Tabelul 6

Principalele caracteristici termochimice și explozive ale unor explozivi de amorsare secundară

Nr. crt.	Denumirea explozivului	Formula chimică	Masa moleculară	Căldura de formare la volum constant kcal/kmol	Căldura de formare la presiune constantă kcal/kmol	Temperatura de topire °C	Volumul gazelor după explozie l/kg	Densitatea aparentă	Căldura de explozie kcal/kg	Bilanțul de oxigen atom g/kg	Căldura de combustie la volum constant kcal/kg	Sensibilitatea la impact kgm	Sensibilitatea la frecare kgf	Sensibilitatea la amorsare (g fulminat de Hg) g	Temperatura de inflamabilitate °C	Temperatura de explozie °C	Capacitatea de lucru mecanic cm³
1	Trinitrotoluen	$C_7H_5N_3O_6$	227,13	13,2	17,4	80,7	730	1,1	925	−46,23	3596	48% la 5 kgm	29,5	0,25	290	3100	280
2	Trinitrofenol	$C_6H_3N_3O_6$	229,11	50,6	54,4	122,5	675	1,0	1000	−28,38	2693	3	7% la 36 kgf	0,25	300	3230	350
3	Trinitroglicerină	$C_3H_5N_3O_9$	227,09	83,7	88,6	12,2	715	1,6	1486	2,20	1623	68 la 0,05 kgm	0% la 36 kgf	0,25	217	3110	550
4	Dinitroglicol	$C_2H_4O_6N_2$	152,07	—	—	−22,0	737	—	1575	0,00	—	—	—	—	—	4700	—
5	Dinitrodiglicol	$C_4H_8O_7N_2$	196,12	99,4	110	3	1023	—	1080	−5,09	—	—	—	—	—	4830	650
6	Nitropentaeritrită	$C_5H_8O_{12}N_4$	316,5	122	129	141,4	790	1,1	1385	−6,31	1962	0,31	4,5	0,20	220	4200	510
7	Nitroceluloze																
	cu 11,5% N_2									−26,5	2546						
	cu 12,5% N_2						920	0,3	850	−21,98	2405	1,2	10% la 36 kgf	0,30	230	2630	
	cu 13,5% N_2						880	1,2	970	−19,91	2263			0,20	230	7300	
8	Hexogen	$C_3H_6N_6O_6$	222,13	−20,9	−15,6	204	908	1,1	1300	−13,51	2282	0,45	11,5	0,20	260	3380	520
9	Octogen	$C_4H_8H_8O_8$	296,17	−53,3	−60,5	280	—	1,2	1356	−13,51	2362	0,52	10,0	0,30	330	—	450
10	Tetril	$C_7H_5O_8N_5$	287,15	−9,9	−4,7	129,3	760	1,0	1120	−29,61	2926	1,1	27% la 36 kgf	0,20	240	3530	375
11	Nitroguanidină	$CH_4O_2N_4$	104,07	18,5	21,4	232	1077	0,45	721	−19,22	2023	0% la 5 kgm	0% la 36 kgf	1	—	2098	—

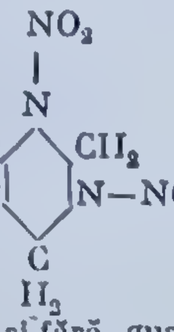
Tabelul 7

Explozivi de amorsare secundară cu utilizări restrînse sau speciale

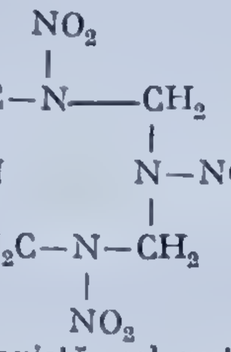
Nr. crt.	Denumirea explozivului	Caracteristici	Utilizări
1	Tetranitrat de diglicerină $NO_2CH_2CHNO_3CH_2OCH_2CH$ $NO_2CH_2NO_3$	Lichid vîscos, d_{20}^{23}: 1,542, puţin solubil în apă. Mai puţin sensibil decît nitroglicerina la şoc, frecare şi căldură şi mai puţin brizant.	Înlocuieşte nitroglicerina în unele amestecuri
2	Trietilenglicoldinitrat $NO_3CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NO_3$	Lichid incolor cu t_{congel}: −16°C; d_{15}^{20}: 1,33; vîscozitatea: 13,2cP la 20°C, căldura de ardere: 2642 kcal/kg.	Ingredient exploziv în motoarele rachetelor
3	Hexanitrat de dipentaeritrită $(CH_2NO_3)_3OCH_2OCH_2C(CH_2NO_2)_2$	Substanţă cristalină incoloră, cu t_{topire}: 73,6°; căldura de combustie: 2394 kcal/kg. Puţin mai senzitiv la impact ca nitropentaeritrita, dar mai puţin senzitiv la căldură şi iniţiere	Se foloseşte împreună cu nitropentaeritrita
4	Trimetiloltrinitrat $CH_3C(CH_2NO_2)_3$	Lichid incolor cu t_{congel}: −3 şi −17°C; d_4^{20}: 1,4685: vîscozitatea: 156 cP la 20°C; căldura de ardere: 2642 kcal/kg	Ingredient exploziv în motoarele rachetelor
5	2,4-Dinitrotoluen $CH_3C_6H_3(NO_2)_2$	Ace galbene cu t_{topire}: 70°C şi gr. sp.: 1,521	Ingredient în compoziţiile militare şi economice. Nu se foloseşte singur. Agent de gelatinizare pentru nitroceluloză
6	Trinitrobenzen $C_6H_3(NO_2)_3$	Plăci rombice gălbui prin recristalizare din benzen. t_{topire}: 123,25°C; gr. sp.: 1,688. Exploziv comparabil cu TNT, dar mai sensibil la impact şi cu brizanţa şi puterea de explozie mai mari.	Exploziv scump, folosit cu nitropentaeritrita şi cu Ciclonitul
7	*m*-Dinitrobenzen 1,3-dinitrobenzen $C_6H_4(NO_2)_2$	Cristale incolore cu t_{topire}: 89,75°C; gr. sp.: 1,571; căldura de combustie: 4145 kcal/kg. Extrem de toxic, are 85% din forţa de explozie şi 54% din brizanţa TNT.	Exploziv pentru situaţii excepţionale
8	Trinitrocarbazol: $(NO_2)_2C_6H_2-C_6H_2(NO_2)_2$ NH	Pudră galbenă cu t_{topire}: 300,6°C; căldura de combustie: 3773 kcal/kg; f. puţin higroscopic. Mai puţin senzitiv la impact decît TNT.	În pirotehnie, în aprinderi şi în compoziţiile pulberilor negre modificate şi ca insecticid
9	Etilendinitraminā CH_2NHNO_2 CH_2NHNO_2	Cristale albe ortorombice t_{topire}: 177,3°C; gr. sp.: 1,75; căldura de combustie: 2506 kcal/kg. Solubilă în apă la cald, dar nehigroscopică.	În amestec 55/45 cu TNT, sub formă turnată
10	Perclorat de amoniu NH_4ClO_4	Cristale rombice incolore, cu gr. sp.: 1,95. Solubil în apă la rece şi la cald. Insenzitiv la iniţiere, impact, frecare şi căldură.	Agent de oxidare

2.3. *Nitraminele*

Din această grupă fac parte nitraţii aminelor ciclice secundare, reprezentate de hexogen şi octogen, cei ai aminelor aromatice, reprezentate prin tetril, şi cei ai amidelor, dintre care face parte nitroguanidina. Celelalte nitramine, care nu au încă aplicaţii industriale, se găsesc prezentate [sumar în tabelul 7, împreună cu alţi e. de amorsare] secundară cu utilizări restrînse sau speciale.



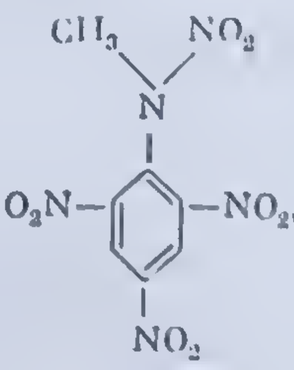
2.3.1. *Hexogenul*, $C_3H_6N_3(NO_2)_3$, O_2N-N $N-NO_2$, este o substanţă albă, cristalină, fără miros şi fără gust, cu p. t.: 204°C; gr. sp: 1,82, iar în stare netasată: 1,02 g/cm³. Comprimată între 750...2000 bari, are densitatea de 1,46... ...1,60, iar, peste 2000 bari, flegmatizat (cu ceară, parafină, colofoniu sau TNT topit), ajunge la 1,73 g/cm³. Este insolubil în apă şi nehigroscopic, solubil în alcoolii metilic şi etilic, eter, benzen, toluen, acetonă, ciclohexanonă etc. Nu reacţionează cu alcaliile, dar este descompus la temperatura ambiantă de acidul sulfuric concentrat. Este stabil termic dar în apropierea punctului de topire se descompune, astfel încît nu poate fi încărcat în stare lichidă. Arde şi arderea se poate transforma în detonaţie. Este unul dintre cei mai puternici e. (capacitatea de lucru mecanic 450—520 cm³), foarte sensibil la acţiuni mecanice. Această sensibilitate creşte la adăugarea de inerte pulverulente iar umiditatea îi reduce substanţial această sensibilitate. Viteza de detonaţie creşte cu densitatea de încărcare; la 0,8 aceasta este de 5000 m/s, la 1,30 este 7016 iar la 1,70 este 8380 m/s. *Procedee de fabricaţie.* Există mai multe procedee de fabricaţie, toate având ca materie primă hexametilentetramina, acidul azotic concentrat şi flegmatizatori, iar în alte procedee şi azotatul de amoniu. *Întrebuinţări.* Este unul dintre cei mai importanţi e. de amorsare secundară, fiind folosit pentru capse detonante, încărcături de iniţiere, detonatori, încărcături de iniţiere secundară (booster) în amestec cu TNT ş.a. Pentru scăderea sensibilităţii la acţiuni exterioare, se amestecă cu substanţe explozive sau neexplozive ca: TNT, dinitrotoluen, dinitrobenzen, parafină, ceară etc. Cu azotatul de amoniu formează compoziţia explozivă tip „S" iar cu TNT hexolitele. Amestecat cu ceară şi aluminiu este cunoscut sub denumirea de „Hexal". Este elementul de bază în amestecurile pentru e. plastici. Se foloseşte pentru perforări în industria petrolieră.



2.3.2. *Octogenul*, $(CH_2NNO_2)_4$, O_2N-N $N-NO_2$, este o substanţă albă cristalină, care există cel puţin sub 4 forme polimorfe α, β, γ, δ, cu greutăţi specifice de 1,96; 1,87; 1,82; 1,77. Formele α, γ şi δ sînt foarte sensibile la lovire. Proprietăţile chimice sînt identice cu ale hexogenului. Materiile prime necesare fabricării octogenului sînt: hexametilentetramina, acidul azotic, anhidrida acetică, azotatul de amoniu şi acidul acetic (J. Picard, 1966), după reacţia:

$$2\,(CH_2)_6N_4 \cdot 2\,CH_3COOH + 4NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + \\ + 12CH_3COOCCH_3 \rightarrow \qquad (16)$$
$$\rightarrow 2(CH_2{=}N{-}NO_2)_4 + 28CH_3COOH$$

Poate înlocui hexogenul în majoritatea cazurilor. În amestec cu TNT în raport 77/23 se foloseşte pentru fabricarea detonatorilor. Fiind un exploziv foarte puternic, intră ca element component în amestecurile pentru e. plastici.



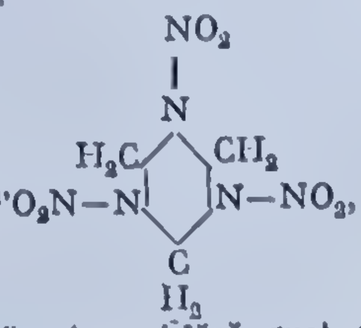
2.3.3. *Tetrilul* (2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina) O_2N- $-NO_2$,

are căldura de ardere de 2925 kcal/kg, testul Abel la 80°C > > 60 min. Se presează uşor la densităţi de 1,41—1,71, la presiuni de pînă la 2000 bari. Este nehigroscopic şi insolubil în apă, greu solubil în alcool etilic, solubil în acetonă, benzen, dicloroetan, acid azotic, acid acetic. Nu reacţionează cu metalele, deci poate fi introdus prin presare în capsele detonante. Cu bazele tari formează picraţi, substanţe foarte sensibile. Are o bună stabilitate chimică, poate fi depozitat 25—30 ani la temperatura ambiantă, dar la 100°C începe să se descompună. La amorsare cu diverşi iniţiatori este de 2—3 ori mai sensibil decît TNT. În amestec cu TNT, procentul crescător de tetril scade greutatea minimă a explozivului de amorsare. Valoarea căldurii de explozie creşte cu densitatea de încărcare, ca şi viteza de detonaţie. Brizanţa prin comprimarea cilindrului de plumb este de 19 mm. La o concentraţie de 1,5 mg/m³ în atmosfera de lucru este toxic. Se fabrică prin nitrarea dimetil- sau monometilanilinei. Mai întîi se produce sulfatul de dimetilanilină, care se nitrează, şi prin condensarea dinitroclorbenzenului cu metilamină şi nitrare cu acid azotic se poate obţine tetril. *Întrebuinţări.* Datorită sensibilităţii mari la amorsare, tetrilul este folosit la fabricarea capselor detonante, a detonatorilor, a fitilului detonant, a diferitelor relee detonante, precum şi a altor mijloace de amorsare. În amestec cu TNT, pentru reducerea sensibilităţii, se fabrică e. „Tetritol". Este folosit şi la fabricarea e. plastici, rezistenţi la temperaturi ridicate.

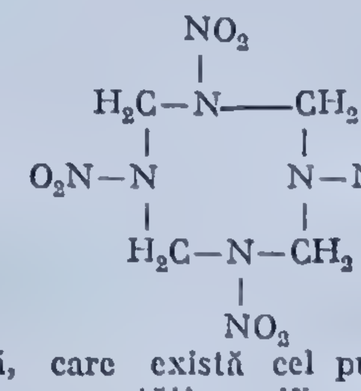
2.3.4. *Nitroguanidina*, $CH_4O_2N_3$, este o substanţă albă, cristalină (sub 2 forme, având acelaşi punct de topire). Este greu solubilă în apă, dar este solubilă în acid sulfuric şi în solvenţi organici. Viteza de detonaţie creşte cu greutatea specifică; la 0,8 are 4685 m/s, iar la 1,30 creşte la 6775 m/s. În continuare, creşterea densităţii măreşte viteza de detonaţie, care la 1,45 g/cm³ ajunge la 2645 m/s. Prin presare creşte greutatea specifică astfel: la 220 bari este 1,16 şi la 2775 bari ajunge la 1,63. Se fabrică prin deshidratarea azotatului de guanidină cu acid sulfuric de 98%. *Întrebuinţări.* Nitroguanidina este e. cu cel mai mare volum specific de gaze şi cu căldură de explozie mică, de 720 kcal/kg, având în moleculă 54% azot. Este folosită în proporţie de 30—55% în reţelele de fabricaţie a pulberilor speciale fără fum, cu bază triplă, denumite pulberi propulsante reci. Se întrebuinţează şi ca înlocuitor al nitrocelulozelor. *Amestecuri explozive pentru scopuri industriale.* Pentru dislocarea materialelor de construcţii din cariere, pentru executarea construcţiilor hidrotehnice, a canalelor, pentru tuneluri, prospecţiuni etc., se folosesc diverse amestecuri explozive, adecvate întrebuinţării. E. folosiţi în acest scop trebuie să îndeplinească anumite cerinţe: (1) să prezinte siguranţă în timpul manipulării, transportului şi depozitării; (2) să fie stabili la 75°C cel puţin 48 h; (3) să nu congeleze pînă la —20°C; (4) să se amorseze cu capse detonante pirotehnice şi electrice; (5) să poată transmite detonaţia la min. 4 cm; şi (6) gazele rezultate din descompunere să nu fie toxice. E. folosiţi în scopuri industriale pot fi grupaţi în 4 clase: (1) geluri explozive; (2) gelatină explozivă; (3) e. plastici; (4) e. pulverulenţi. În compoziţiile e. folosiţi în scopuri industriale intră şi o serie de elemente componente ca: (1) sensibilizatori (e. de amorsare secundară ca TNT, trinitroglicerină, nitroceluloză, dinitroglicol, pentrit ş.a.);

2.3. *Nitraminele*

Din această grupă fac parte nitraţii aminelor ciclice secundare, reprezentate de hexogen şi octogen, cei ai aminelor aromatice, reprezentate prin tetril, şi cei ai amidelor, dintre care face parte nitroguanidina. Celelalte nitramine, care nu au încă aplicaţii industriale, se găsesc prezentate [sumar în tabelul 7, împreună cu alţi e. de amorsare] secundară cu utilizări restrînse sau speciale.



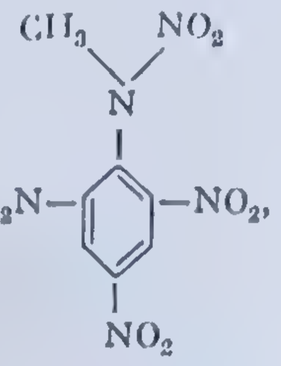
2.3.1. *Hexogenul*, $C_3H_6N_3(NO_2)_3$, O_2N-N $N-NO_2$, este o substanţă albă, cristalină, fără miros şi fără gust, cu p. t.: 204°C; gr. sp: 1,82, iar în stare netasată: 1,02 g/cm³. Comprimată între 750...2000 bari, are densitatea de 1,46... ...1,60, iar, peste 2000 bari, flegmatizat (cu ceară, parafină, colofoniu sau TNT topit), ajunge la 1,73 g/cm³. Este insolubil în apă şi nehigroscopic, solubil în alcoolii metilic şi etilic, eter, benzen, toluen, acetonă, ciclohexanonă etc. Nu reacţionează cu alcalile, dar este descompus la temperatura ambiantă de acidul sulfuric concentrat. Este stabil termic dar în apropierea punctului de topire se descompune, astfel încît nu poate fi încărcat în stare lichidă. Arde şi arderea se poate transforma în detonaţie. Este unul dintre cei mai puternici e. (capacitatea de lucru mecanic 450—520 cm³), foarte sensibil la acţiuni mecanice. Această sensibilitate creşte la adăugarea de inerte pulverulente iar umiditatea îi reduce substanţial această sensibilitate. Viteza de detonaţie creşte cu densitatea de încărcare; la 0,8 aceasta este de 5000 m/s, la 1,30 este 7016 iar la 1,70 este 8380 m/s. *Procedee de fabricaţie.* Există mai multe procedee de fabricaţie, toate având ca materie primă hexametilentetramină, acidul azotic concentrat şi flegmatizatori, iar în alte procedee şi azotatul de amoniu. *Întrebuinţări.* Este unul dintre cei mai importanţi e. de amorsare secundară, fiind folosit pentru capse detonante, încărcături de iniţiere, detonatori, încărcături de iniţiere secundară (booster) în amestec cu TNT ş.a. Pentru scăderea sensibilităţii la acţiuni exterioare, se amestecă cu substanţe explozive sau neexplozive ca: TNT, dinitrotoluen, dinitrobenzen, parafină, ceară etc. Cu azotatul de amoniu formează compoziţia explozivă tip „S" iar cu TNT hexolitele. Amestecat cu ceară şi aluminiu este cunoscut sub denumirea de „Hexal". Este elementul de bază în amestecurile pentru e. plastici. Se foloseşte pentru perforări în industria petrolieră.



2.3.2. *Octogenul*, $(CH_2NNO_2)_4$, O_2N-N $N-NO_2$, este o substanţă albă cristalină, care există cel puţin sub 4 forme polimorfe α, β, γ, δ, cu greutăţi specifice de 1,96; 1,87; 1,82; 1,77. Formele α, γ şi δ sînt foarte sensibile la lovire. Proprietăţile chimice sînt identice cu ale hexogenului. Materiile prime necesare fabricării octogenului sînt: hexametilentetramina, acidul azotic, anhidrida acetică, azotatul de amoniu şi acidul acetic (J. Picard, 1966), după reacţia:

$$2\,(CH_2)_6N_4 \cdot 2\,CH_3COOH + 4NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + \\ + 12CH_3COOCCH_3 \rightarrow \qquad (16)$$
$$\rightarrow 2(CH_2{=}N{-}NO_2)_4 + 28CH_3COOH$$

Poate înlocui hexogenul în majoritatea cazurilor. În amestec cu TNT în raport 77/23 se foloseşte pentru fabricarea detonatorilor. Fiind un exploziv foarte puternic, intră ca element component în amestecurile pentru e. plastici.



2.3.3. *Tetrilul* (2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina) O_2N- $-NO_2$, NO_2

are căldura de ardere de 2025 kcal/kg, testul Abel la 80°C > > 60 min. Se presează uşor la densităţi de 1,41—1,71, la presiuni de pînă la 2000 bari. Este nehigroscopic şi insolubil în apă, greu solubil în alcool etilic, solubil în acetonă, benzen, dicloroetan, acid azotic, acid acetic. Nu reacţionează cu metalele, deci poate fi introdus prin presare în capsele detonante. Cu bazele tari formează picraţi, substanţe foarte sensibile. Are o bună stabilitate chimică, poate fi depozitat 25—30 ani la temperatura ambiantă, dar la 100°C începe să se descompună. La amorsare cu diverşi iniţiatori este de 2—3 ori mai sensibil decît TNT. În amestec cu TNT, procentul crescător de tetril scade greutatea minimă a explozivului de amorsare. Valoarea căldurii de explozie creşte cu densitatea de încărcare, ca şi viteza de detonaţie. Brizanţa prin comprimarea cilindrului de plumb este de 19 mm. La o concentraţie de 1,5 mg/m³ în atmosfera de lucru este toxic. Se fabrică prin nitrarea dimetil- sau monometilanilinei. Mai întîi se produce sulfatul de dimetilanilină, care se nitrează, şi prin condensarea dinitroclorbenzenului cu metilamină şi nitrare cu acid azotic se poate obţine tetril. *Întrebuinţări.* Datorită sensibilităţii mari la amorsare, tetrilul este folosit la fabricarea capselor detonante, a detonatorilor, a fitilului detonant, a diferitelor relee detonante, precum şi a altor mijloace de amorsare. În amestec cu TNT, pentru reducerea sensibilităţii, se fabrică e. „Tetritol". Este folosit şi la fabricarea e. plastici, rezistenţi la temperaturi ridicate.

2.3.4. *Nitroguanidina*, $CH_4O_2N_3$, este o substanţă albă, cristalină (sub 2 forme, avînd acelaşi punct de topire). Este greu solubilă în apă, dar este solubilă în acid sulfuric şi în solvenţi organici. Viteza de detonaţie creşte cu greutatea specifică; la 0,8 are 4685 m/s, iar la 1,30 creşte la 6775 m/s. În continuare, creşterea densităţii micşorează viteza de detonaţie, care la 1,45 g/cm³ ajunge la 2645 m/s. Prin presare creşte greutatea specifică astfel: la 220 bari este 1,16 şi la 2775 bari ajunge la 1,63. Se fabrică prin deshidratarea azotatului de guanidină cu acid sulfuric de 98%. *Întrebuinţări.* Nitroguanidina este e. cu cel mai mare volum specific de gaze şi cu căldură de explozie mică, de 720 kcal/kg, avînd în moleculă 54% azot. Este folosită în proporţie de 30—55% în reţelele de fabricaţie a pulberilor speciale fără fum, cu bază triplă, denumite pulberi propulsante reci. Se întrebuinţează şi ca înlocuitor al nitrocelulozelor. *Amestecuri explozive pentru scopuri industriale.* Pentru dislocarea materialelor de construcţii din cariere, pentru executarea construcţiilor hidrotehnice, a canalelor, pentru tuneluri, prospecţiuni etc., se folosesc diverse amestecuri explozive, adecvate întrebuinţării. E. folosiţi în acest scop trebuie să îndeplinească anumite cerinţe: (1) să prezinte siguranţă în timpul manipulării, transportului şi depozitării; (2) să fie stabili la 75°C cel puţin 48 h; (3) să nu congeleze pînă la —20°C; (4) să se amorseze cu capse detonante pirotehnice şi electrice; (5) să poată transmite detonaţia la min. 4 cm; şi (6) gazele rezultate din descompunere să nu fie toxice. E. folosiţi în scopuri industriale pot fi grupaţi în 4 clase: (1) geluri explozive; (2) gelatină explozivă; (3) e. plastici; (4) e. pulverulenţi. În compoziţiile e. folosiţi în scopuri industriale intră şi o serie de elemente componente ca: (1) sensibilizatori (e. de amorsare secundară ca TNT, trinitroglicerină, nitroceluloză, dinitroglicol, pentrit ş.a.);

(2) oxidanții, substanțe bogate în oxigen cum sînt azotații, cloraților, percloraților, carbonații; (3) combustibilii, ca: rumegușul, motorina, uleiul, cărbunii, sulful etc. și modificatorii, care reduc de exemplu temperatura de explozie, cum este clorura de sodiu, stearații, care mărese rezistența la umiditate, pulberile metalice, care mărese puterea și viteza de detonație, cum sînt, aluminiul, siliciul, ferosiliciul, ferocromul, magneziul ș.a. Între e. folosiți în economie se menționează: azotatul de amoniu, dinamita, astralita (STAS 498-76), gelurile explozive, e. antigrizutoși (STAS 7860-76) și e. termorezistenți. Se mai menționează la amestecurile explozive și e. binari, folosiți mai ales în scopuri militare. Au fost deja menționate la întrebuințări e. ca: Amatol (80% NH_4NO_3 și 20% TNT) cu diverse rapoarte între cei 2 componenți, Tetritol (amestec de tetril-TNT, mai ales în raport 70 : 30), Picatol (amestec 52 : 48 acid picric cu TNT), Pentolit, Ciclotol ș.a., precum și e. metalizați ca: Tritonal, TNT cu aluminiu în raport 80 : 20, Torpex (41% Ciclonit, 41% TNT și 18% aluminiu), Amonal (TNT : NH_4NO_3 : Al) ș.a.

3. E. deflagranți (pulberi)

Pulberile sînt amestecuri de substanțe explozive și neexplozive în compunerea cărora se găsesc încorporați atît elementul reducător (carburantul) cît și cel oxidant și care, în urma amorsării unei reacții chimice rapide, transferă spre exterior energia internă a sistemului inițial, cu producere de lucru mecanic. Forma de transformare este deflagrația, adică o combustie suficient de rapidă pentru a putea fi considerată explozie, care se propagă cu viteze de ordinul a cîtorva zeci de m/s (v. și *Deflagrații*). Unele tipuri de pulberi, cu o amorsare puternică, pot fi făcute să detoneze. Este necesar ca pulberile să îndeplinească cerințele generale ale e. dar, în plus, și unele speciale, adică să aibă forța necesară efectuării lucrului mecanic cerut, să fie stabile, nehigroscopice, sensibile la amorsă dar sigure în manipulare, insensibile la variațiile de temperatură ale mediului ambiant. După proprietățile fizico-chimice, pulberile pot fi grupate astfel: (1) pulberi omogene sau coloidale, care au în compoziția lor una sau mai multe substanțe active, și anume, cu bază simplă, dublă și triplă și (2) pulberi heterogene, obținute prin unirea unor substanțe combustibile, cu substanțe cu conținut mare de oxigen și cu diverși lianți. Aceste pulberi se pot subîmpărți în: pulberi negre sau cu fum și pulberi compozite

1. Pulberi omogene sau coloidale, cunoscute și sub denumirea de pulberi fără fum (denumire incorectă), sînt compoziții omogene a căror bază o formează nitrocelulozele, furnizorii de energie și care singure sau în amestec cu alți e. lichizi (trinitroglicerina, dinitroglicolul, dinitrodiglicolul) și cu alte substanțe pot fi aduse într-o stare plastică, în măsură să ia orice formă. E. lichizi îndeplinesc rolul de gelatinizatori și reduc brizanța nitrocelulozei și posibilitatea de a detona. Funcție de întrebuințare, pulberile omogene pot să încorporeze și alți componenți, ca de exemplu: stabilizatori, plastifianți, flegmatizatori, modificatori etc., după cum urmează. Solvenții sau gelatinizatorii pot fi cu proprietăți explozive sau neexplozive (activi sau inerți). Din prima categorie fac parte nitroglicerina și nitroglicolii, iar din cea de a doua amestecul alcool etilic-eter etilic, acetonă, benzen ș.a. Stabilizatorii sînt substanțe care mărese durata de utilizare-depozitare, prin încetinirea procesului de descompunere. Cei mai folosiți sînt: difenilamina, centralitele, 1- și 2-$(C_6H_5)_2CON_2(C_2H_5)_2$ și $(C_6H_5)_2CON_2(CH_3)_2$, P_2O_5, CaO, dinitrotoluenul etc. Flegmatizatorii sînt substanțe care se așază superficial pe elementele pulberilor și, prin diluarea concentrației, produc micșorarea vitezei de ardere și asigură la deflagrație o viteză crescătoare a formării produșilor gazoși. În această categorie sînt: camforul, centralitele, dinitrotoluenul, grafitul și unele rășini. Plastifianții ușurează operațiile de laminare a pulberilor, scad temperatura de ardere și reduc higroscopicitatea. Între cei mai utilizați sînt: dibutil- și dietilftalatul, triacetina (triacetatul de glicerină), uleiul de vaselină, vaselina. *Alte adaosuri.* Grafitul, în proporție de 0,1—0,3%, pentru prevenirea electrizării și evitarea aprinderilor; stearații, care reduc higroscopicitatea ș.a. Efectul formei granulelor asupra suprafeței expusă arderii prezintă mare importanță în viteza de formare a produșilor gazoși, presiunea și viteza de descompunere. Procesul de ardere poate avea loc pe una sau mai multe suprafețe, din interior, din exterior sau din ambele direcții, iar suprafața de ardere poate rămîne practic constantă pînă la arderea completă a granulei, se poate mări sau micșora în timp. Acestea determină cele 3 tipuri de pulbere, cu ardere constantă, progresivă sau regresivă, așa cum se vede din *fig. 9*. Diagramele presiune/timp sau diagramele suprafață de ardere/procent din granulă consumat arată evoluția producției de gaze și în consecință a presiunii.

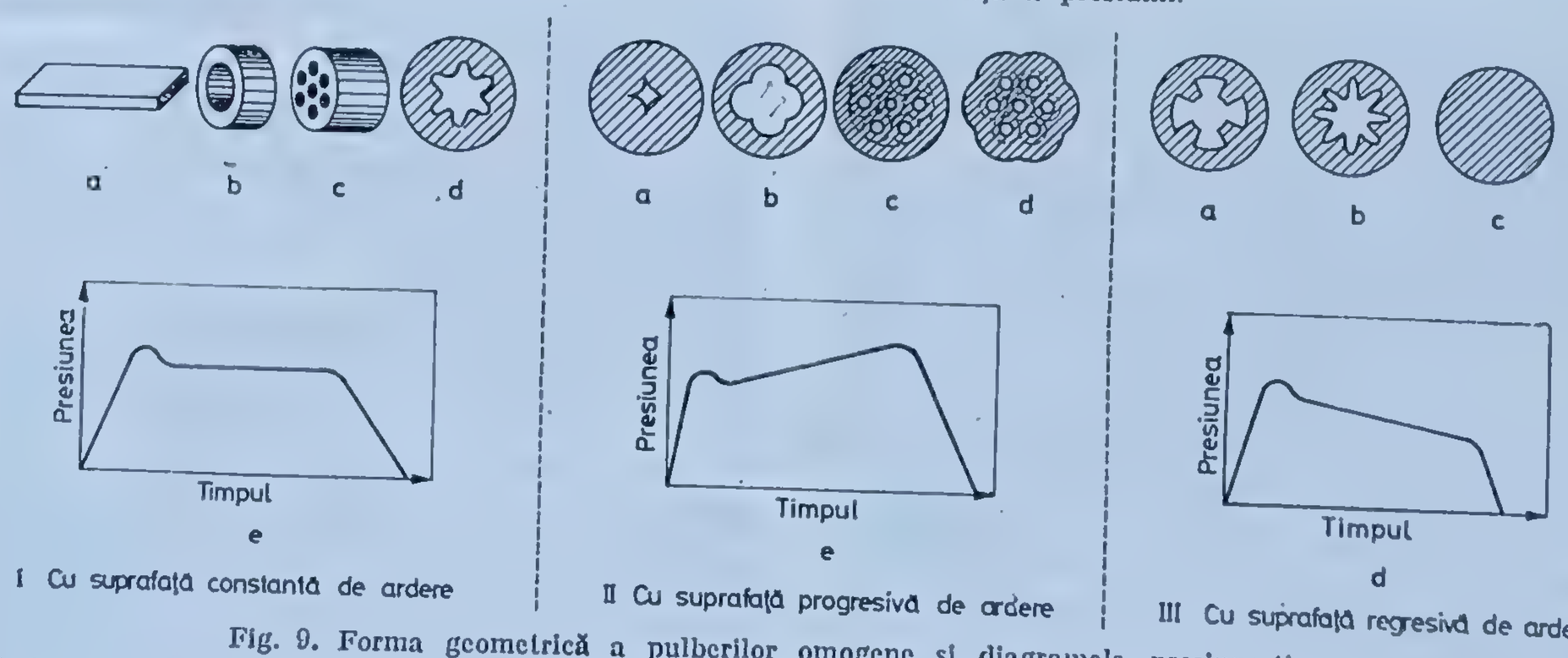


Fig. 9. Forma geometrică a pulberilor omogene și diagramele presiune-timp:
I. Cu suprafață constantă de ardere. *a* — benzi; *b* — inelare; *c* — cilindri cu canale interioare; *d* — cilindru cu cana în formă de stea; *e* — diagrama presiune-timp, la explozia pulberilor cu suprafață constantă de ardere.
II. Forma geometrică a pulberilor omogene cu suprafață progresivă de ardere. *a* — cilindru cu canal interior în formă de stea; *b* — evoluția suprafeței de ardere din „a"; *c* — multiperforat; *d* — rozetă; *e* — diagrama.
III. Forma geometrică a pulberilor omogene cu suprafață regresivă de ardere. *a* — cilindru cu canal interior în formă de trefă; *b* — cilindru cu canal interior în formă de stea cu 8 brațe; *c* — cilindru; *d* — diagrama *p—t* pentru suprafață regresivă de ardere.

3.1 *Compoziţia şi fabricarea pulberilor omogene*

3.1.1. *Pulberile cu bază simplă*, denumite şi pulberi de nitroceluloză, au între 85—99,5% nitroceluloze (cu conţinut de azot în jurul a 13,2%, de obicei între 12,55 şi 13,55%), restul fiind dinitrotoluen, dibutilftalat, centralită ş.a. Pulberile se grafitează. Produsul are gr. sp. 1,57—1,61 şi netasat 0,64—0,89 g/cm³. Forma principală de descompunere este deflagraţia, dar cu iniţiatori puternici (trinitrofenol, tetril) pot detona cu viteze de 1000—7200 m/s. Principalele caracteristici ale pulberilor omogene cu bază simplă oscilează în limitele următoare: căldura de deflagraţie 700—1000 kcal/kg; temperatura: 2200—3000°C; volumul specific de gaze: 900—1000 l/kg; temperatura de inflamabilitate: 168—182°C. Fabricarea acestui tip de pulberi, cu solvenţi volatili, presupune deshidratarea nitrocelulozei şi formarea pastei, împreună cu solventul şi aditivii necesari, malaxarea în malaxoare speciale, extruderea pastei sub forma geometrică dorită (de exemplu ca cele din fig. 9), uscarea preliminară, tăierea, uscarea cu aer cald pentru evaporarea solvenţilor pînă la cca 15%, sortarea pentru îndepărtarea prafului şi a granulelor neconforme, spălarea cu apă pentru îndepărtarea solvenţilor şi apoi uscarea cu aer cald de 60—70°C, flegmatizarea, grafitarea, omogenizarea şi ambalarea. *Întrebuinţări.* Se foloseşte pentru încărcarea cartuşelor de armament portativ (pistoale, puşti ş a.) şi a unor muniţii de artilerie, precum şi la fabricarea unor produse pirotehnice, întrebuinţate în tehnica producerii focurilor de artificii.

3.1.2. *Pulberi omogene cu bază dublă.* Aceste pulberi conţin nitroceluloze cu 12—13,5% azot şi un e. lichid: nitroglicerină, dinitroglicol, dinitrodiglicol, care este şi gelatinizator. Uneori se foloseşte şi un solvent volatil (alcool-eter, acetonă). De asemenea conţine şi aditivii necesari ca: plastifianţi, stabilizatori, oxidanţi ($KClO_4$, KNO_3, K_2SO_4, K_2CO_3, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ şi substanţe care îmbunătăţesc performanţele energetice şi balistice. După procesul tehnologic de fabricare şi după întrebuinţări, pulberile cu bază dublă se clasifică în: (1) balistite — pulberi fabricate prin laminare — (2) pulberi fabricate prin presare, pentru rachete sau pentru tunuri, (3) pulberi fabricate prin turnare şi (4) pulberi sferice. Pulberile de tip balistită conţin 52—61% nitroceluloză, 36—43% nitroglicerină şi aditivii necesari. Se lamineză şi se gelatinizează pe valţuri încălzite la 85—90°C. Se obţin pulberi cu căldură degajată de 1280 kcal/kg; volum specific de gaze: 950 l/kg; gr. sp: 1,60 şi 0,65—0,75 g/cm³ netasată; temperatura de aprindere în jurul a 168°C. Pulberile presate conţin pînă la 68% nitroceluloză şi 24—43% nitroglicerină, unele compoziţii conţin dinitroglicol (18—35%) sau TNT (50%) în locul nitroglicerinei, precum şi componenţii pentru plastifiere, stabilizare, antistatare etc. Pulberile presate, pentru tunuri, conţin între 50 şi 80% nitroceluloză şi între 22 şi 30% nitroglicerină. Pulberile presate au căldura de explozie cuprinsă între 700 şi 1000 kcal/kg; volumul de gaze: 900—1100 l/kg; temperatura de explozie de 2000—3000 K. Se folosesc mai ales pentru rachete. Pulberile turnate sînt sub formă de calupuri paralelipipedice ori sub formă cilindrică sau sferică, cu dimensiuni de pînă la 300...400 mm. Blocurile se realizează în instalaţii cu vid şi se caracterizează printr-o bună omogenitate. Pe lîngă nitroceluloză (56%) şi nitroglicerină (33%), mai conţin triacetat de glicerină (8%) şi ce lalţi aditivi (centralită, TiO_2 ş. a.). Performanţele termoexplozive sînt similare cu cele ale pulberii de tip balistită. Pulberile sferice conţin 80...83% nitroceluloză şi numai 11...13% nitroglicerină, se folosesc pentru armamentul portativ (puşti, mitraliere, pistoale automate). Au temperatura de deflagraţie de 3000°C; căldura de descompunere de 800 kcal/kg; volumul specific de gaze de 900 l/kg şi greutatea specifică: 1,55.

3.1.3. *Pulberi omogene cu bază triplă*, care conţin pe lîngă nitroceluloză (16—28%), nitroglicerină (18—21%) şi nitroguanidină (51—55%) şi centralită (1,5—7,5%). Se folosesc pentru încărcarea muniţiilor de artilerie puternic solicitate termic şi mecanic. Au avantajele că prin procesul de deflagraţie nu degajă flacără şi au acţiune corozivă redusă asupra armamentului.

3.2. *Pulberile heterogene*

Cuprind pulberile negre sau cu fum şi pulberile compozite sau mixte.

3.2.1. *Pulberea neagră* a fost cunoscută în China încă din antichitate şi a fost primul exploziv folosit în practică în lume. În Europa a pătruns în secolul al XIV-lea iar în industria minieră a fost folosit la începutul secolului al XVI-lea. Pînă în 1870 a fost singurul e. folosit în scopuri militare. Pulberea neagră este compusă de obicei din următoarele elemente: azotat de sodiu sau de potasiu 65—75%, sulf 10—20% şi cărbune de lemn 5—20%. Se prezintă sub formă de granule de culoare neagră sau albăstruie la negru, cu luciu metalic. Densitatea: 1,5—1,7 şi în vrac: 1,0 g/cm³. Se striveşte greu între degete, nu murdăreşte mîinile şi nu lasă urme pe hîrtie. Este higroscopică, la peste 1% umiditate îşi schimbă culoarea şi luciul, se aglomerează. Pulberile cu fum, care conţin 3—4% umiditate, pot fi uscate şi-şi recapătă calităţile explozive. Viteza de ardere a pulberii negre, prin amorsare energică cu „boosteri", poate atinge 400 m/s. Dacă este necesară reducerea vitezei de ardere, se înlocuieşte azotatul de potasiu cu azotat de sodiu sau de bariu, se schimbă calitatea cărbunelui sau se creşte procentul de sulf ori, în sfîrşit, se adaogă inerte (de exemplu borax). Prin deflagraţie, pulberea neagră degajă 680 cal/g, produce 0,6 g/g substanţe solide şi 270—280 l/kg gaze. Temperatura de inflamabilitate: 270...300°C.

Fabricarea pulberii negre începe cu măcinarea fină a azotatului în mori cilindrice, iar sulful, amestecat cu cărbunele, se macină în mori cu bile. Nu se macină sulful singur, din cauza pericolului de explozie. Apoi componenţii reţetei de fabricaţie se amestecă în colerganguri 30 minute pînă la cîteva ore şi, pentru a evita pericolul de explozie, se adaogă 5—15% apă. Pulberile negre se preformează la presiune între plăci de bronz, apoi se sfarmă la o maşină de granulare cu cilindri şi se grafitează pentru a evita încărcarea electrostatică la transvazare şi încărcare. Se fabrică în general în şarje mici şi în încăperi izolate şi la distanţă unele de altele. Pulberea neagră este primejdioasă deoarece este sensibilă la descărcări electrostatice şi electrice din atmosferă, dar şi la frecare sau la aprindere de la particule incandescente. Salpetrul exploziv se mai fabrică şi sub formă de bucăţi presate sau bastoane de 30 mm diametru şi 50 mm lungime. *Întrebuinţări.* Se foloseşte în exploatările din cariere, pentru dislocare şi formare de bulgări mari, la fabricarea fitilului Bickford, de amorsare, în încărcătură de aprindere în capsele detonante, la fabricarea dispozitivelor de amorsare a încărcăturilor formate din pulberi coloidale, la cartuşele de vînătoare şi la unele muniţii de artilerie.

3.2.2. *Pulberile compozite* vor fi tratate în paragraful următor, la explozivii pentru rachete.

4. Combustibili pentru rachete

Combustibilii pentru rachete pot fi definiţi ca materiale explozive formulate, proiectate, fabricate şi iniţiate astfel încît să permită generarea unor volume mari de gaze calde, al căror debit prestabilit poate fi perfect controlat. Masa de e. este transformată prin oxidare în produse gazoase şi încălzite prin energia eliberată. Ieşind printr-o duză, se obţine un curent dirijat de gaz, cu viteză mare, care dă o reacţie în sens contrar, împingînd racheta cu o forţă corespunzătoare. Transformarea explozivă în motoarele rachetelor este de tipul deflagrant sau chiar apropiată de viteza proceselor de combustie normală, spre a o diferenţia de extraordinarele viteze asociate cu detonaţia. Reacţia chimică este amorsată în timpi de ordinul milisecundelor, prin mijloace simple de aprindere, cu formare de gaze şi eliberare de căldură. Transformarea nu trebuie să necesite aer atmosferic, oxidantul trebuind să fie încorporat în masa e., sau să fie depozitat separat de combustibil în rezervoarele rachetei, ori să nu fie necesar, cum este cazul la cei care se descompun. Datorită vitezelor mici de transformare, literatura de specialitate îi

numește numai rarcori „e." pentru rachete, în mod obișnuit se folosesc denumiri ca „substanțe pentru acționarea rachetelor" sau „e." (propulsori) pentru rachete (în l. engleză *Explosives (Propellants)* și în l. germană *Raketentreibstoffe"*). E. pentru rachete sînt materiale excelente pentru a produce energie sistemelor unde aceasta trebuie să fie eliberată rapid, controlată riguros și independentă de aerul atmosferic; ei trebuie să fie compacți, cu greutate specifică mică și să conțină suficient oxigen pentru ca reacția să fie practic completă. Pe lîngă principala întrebuințare pentru propulsarea rachetelor, acești e. au și alte numeroase aplicații: acționarea turbinelor, a pistoanelor, pentru acționarea ventilelor rachetelor, ca surse de căldură în operațiuni speciale, acționarea pompelor, pornirea motoarelor avioanelor și în general pentru sistemele care necesită surse de energie bine controlate, pentru perioade scurte de timp. În afara principalei aplicații ca e. pentru acționarea rachetelor (militare, spațiale), din cauza siguranței și simplității în folosire, există și alte numeroase întrebuințări industriale. Motoarele rachetelor pot fi acționate cu e. solizi, lichizi și micști. Forța de împingere a unui motor de rachetă este proporțională cu debitul masic, Q_m (kg/s), și cu viteza de ieșire a fluxului de gaze arse, w (m/s), respectiv cu impulsul specific, I_s (Ns/kg):

$$F = Q_m \cdot w = Q_m I_s g_0 \ (\mathrm{Nm/s^2}) \qquad (17)$$

Impulsul specific * este dat de relația:

$$I_s = \sqrt{\frac{2RT}{gM} \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_t}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right]} \qquad (18)$$

în care: M este masa moleculară a gazelor arse; p_e — presiunea gazelor la ieșirea din duză; p_t — presiunea din camera de ardere; $\varkappa$ — raportul căldurilor molare la presiune și la volum constant.

4.1. E. *lichizi pentru rachete*

E. lichizi pot fi formați dintr-un singur component, o substanță endotermă, care cu ajutorul unui catalizator se descompune, cu eliberare de energie, sau dintr-un sistem combustibil-oxidant, care, după amestecare și aprindere, reacționează într-un sistem controlat. Avantajul e. lichizi constă în posibilitatea de reglare a propulsiei cu ajutorul ventilelor de pe conductele de alimentare. Există însă și unele dificultăți, din cauza reactivității ridicate și a precauțiunilor care trebuiesc luate la manipularea și la folosirea lichidelor. Un motor de rachetă cu e. lichid este format din rezervoarele de combustibil și de oxidant, camera de combustie cu duza, sistemul de alimentare (cu gaz sub presiune sau cu pompe) și sistemul de reglare. E. lichizi, de descompunere, trebuiesc testați la detonație, cu capse puternice (de exemplu, 0,4 g fulminat de mercur și 0,2 g TNT).

Aprinderea amestecului combustibil-oxidant trebuie făcută imediat după începutul alimentării, pentru a preveni o explozie în camera de ardere. Timpul de aprindere al amestecului trebuie să fie de 2—50 milisecunde de la declanșarea capsei pirotehnice sau electrice.

4.1.1. E. *cu un singur lichid* sînt substanțe unitare și bine caracterizate fizico-chimic. Dintre acestea, cele mai folosite sînt: apa oxigenată 80—99%, hidrazina și mirolul 80 (80% nitrometan și 20% metanol). De asemenea, e. cu un singur component sînt și amestecurile de metanol cu nitratul de propil, cu nitrobenzenul sau cu acidul azotic. Substanțele combustibile din e. bifluid se aleg după preț, disponibilitate și după energia pe care o pot elibera. Ca substanțe combustibile se folosesc alcoolii, hidrazina și derivații, anilina, amoniacul, hidrogenul lichid, kerosenul (JP și RP, Jet și Rocket Propulsion) ca și combinațiile unor metale ușoare cum sînt borul, beriliul ș.a. Ca oxidanți se folosesc oxigen lichid, acid azotic concentrat, cu variantele cu amestec cu N_2O_4, fluor și fluoroderivați precum și amestecul FLOX, fluor lichid-oxigen lichid, în raport 70 : 30.

4.1.2. *Pentru acționare hibridă*, lichid-solid, sub formă lichidă, se află oxidantul, care este injectat pe suprafața combustibilului solid, în camera de ardere. Are avantajul posibilității controlului forței de împingere cu ajutorul ventilului de pe alimentarea cu lichid și faptul că se poate izola termic camera de ardere, cu combustibilul solid, pînă la consumarea sa completă.

4.2. E. *solizi*

Se presează în camera de ardere a rachetei și, practic, după aprindere, forța de împingere nu mai este reglabilă. În această situație reglarea se poate realiza prin forma suprafeței interioare care se dă e. turnat sau presat în camera de ardere, pentru a avea o viteză (de ardere, de propulsie, de consumare a e.) constantă, progresivă sau regresivă, formă similară cu cea din fig. 9, sau de diverse alte forme. Aprinderea se poate face cu un fitil de aprindere, cu pulbere neagră, pulbere poroasă de nitroceluloză sau amestecuri de pulbere metalică cu oxidanți, care se așază pe suprafața e. în camera de ardere și se aprinde. Cea mai mare parte a e. solizi pentru rachete se sting la scăderea bruscă a presiunii; acest procedeu este folosit pentru stoparea reacției, atunci cînd este nevoie. Viteza de ardere reprezintă înaintarea frontului de ardere perpendicular pe suprafața liberă și este dependentă de tipul e., de temperatura sa la locul arderii și de presiunea din camera de combustie. Din această categorie de explozivi fac parte pulberile omogene cu bază dublă, pulberile compozite (mixte) heterogene și pulberile cu bază dublă compozite modificate.

4.3. *Unele proprietăți ale* e. *pentru rachete*

Sînt folosite drept criterii pentru alegerea lor. Teoretic, alegerea este o relație energie-greutate. Dacă energia produsă este sub formă de gaze fierbinți, optimizarea performanțelor conduce la maximizarea temperaturii flăcării și la mărirea volumului de gaze produs pe unitatea de masă de e. În practică însă, există mai multe considerente care stau la baza alegerii e. lichizi și solizi pentru rachete. La e. lichizi, densitatea trebuie să fie cît mai mare, acțiunea corozivă redusă, să se găsească materiale compatibile cu ambele lichide, mai ales la depozitare la temperaturi scăzute, timp îndelungat. Se iau în considerare de asemenea stabilitatea, reactivitatea, sensibilitatea la agenții exteriori, toxicitatea lor și a produselor de ardere, temperaturile de fierbere și de congelare, viscozitatea ș.a. La e. solizi, pe lîngă sensibilitate și stabilitate, criteriile de selecție trebuie să țină seama de uniformitatea fizică, de rezistența la comprimare, deformare, alungire, modulul de elasticitate, expansiunea termică, pentru a nu distruge inhibitorii care-l acoperă, conducția termică ș.a. Acestea toate, împreună și cu caracteristicile de fabricație, impulsul specific, dependența de temperatură, caracteristicile de depozitare pe termen lung, caracteristicile mecanice etc., sînt criterii importante pentru o bună selecție.

4.4. *Proprietățile și compoziția* e. *pentru rachete*

4.4.1. E. *lichizi cu un singur component.* Apa oxigenată, 80—99%, se depozitează în rezervoare din aluminiu, dar, nestabilizată, începe să se descompună încet. Cu catalizatori ca permanganatul de sodiu sau de calciu se descompune violent după ecuația:

$$H_2O_2\,(liq) \rightarrow H_2O(g) + 1/2O_2 + 5872\ kcal \qquad (19)$$

Temperatura de explozie: 1272 K. Fierbe la 150°C; are densitatea 1,431 g/cm³; $I_s = 1614$ Ns/kg. Hidrazina, N_2H_4, se descompune exoterm dacă se folosesc catalizatori de fier, nichel sau cobalt, după ecuația:

$$3\,N_2H_4 \rightarrow 4\,NH_3 + N_2 + 36364\ kcal \qquad (20)$$

La descompunere formează gaze a căror temperatură este de 927°C; densitatea hidrazinei lichide: 1,01 g/cm³; viscozi-

* Impulsul specific este dat de produsul între forța de împingere și timpul cît forța acționează, raportată la masa propelantului.

tatea la 20°C : 1,8 cP. În general, e. cu un singur lichid produc energie puţină şi au impuls specific mic, din care cauză se folosesc pentru instalaţiile auxiliare ale rachetelor, pentru acţionarea pompelor, cum este apa oxigenată la rachetele V_2, Redstone, Viking, Vanguard, a ventilelor de reglare, ca rachete auxiliare etc.

4.4.2. E. *lichizi bicomponenţi.* Sistemele oxidant-carburant au folosit în prima etapă ca oxidanţi apa oxigenată, acidul azotic concentrat, oxigenul lichid, iar combustibilii au fost hidrocarburile, alcoolii, aminele inclusiv hidrazina. Pentru rachetele misiunilor spaţiale s-au folosit ca oxidanţi : N_2O_4 FLOX, iar combustibili : hidrogenul lichid şi dimetilhidrazina, asimetrică. S-au mai încercat şi unele combinaţii ale fluorului, ca ClF_3, s-au făcut numeroase cercetări cu ozon iar drept combustibili au fost încercate combinaţii ale borului, litiului şi aluminiului, ca şi combinaţii ale acetilenei, dar puţine au ajuns la aplicarea în practică.

Oxidanţii. Se foloseşte acidul azotic 98—99% sau cu 14—15% N_2O_4, cu 0,5% acid fluorhidric sau hexafluorofosfat de amoniu ca inhibitor de coroziune. Apa oxigenată s-a folosit cu combustibilii : kerosen şi cu un amestec hidrazină/metanol/apă. Tetroxidul de azot, oxidant clasic pentru rachete, se poate depozita în stare lichidă în rezervoare de oţel. S-a folosit împreună cu acrozinul la rachetele Delta şi Titan. Oxigenul lichid s-a folosit împreună cu etanolul şi apa la unele trepte ale rachetelor Atlas, Saturn, Delta, Atlas Centaur, V_2 şi V_3, iar împreună cu dimetilhidrazina asimetrică şi dietilentriamina (60 : 40), la rachetele Jupiter. Fluorul lichid dă cel mai înalt impuls specific, 4047 Ns/kg, cu hidrogenul lichid, temperatura ajungînd la 4000 K. Din cauza toxicităţii ridicate, a sa cît şi a HF, produsul de ardere, precum şi a reactivităţii ridicate, a fost folosit numai în puţine cazuri (racheta Nomad). Diflorura de oxigen, OF_2, este aplicată împreună cu monometil- şi dimetilhidrazina. Atît OF_2 cît şi ClF_3 prezintă aceleaşi dezavantaje ca şi fluorul. Ozonul se foloseşte în soluţii de pînă la 45% sau în oxigen lichid cu pînă la 25% O_3. Lichefiat, chiar la temperaturi scăzute, este un e. necontrolabil. Combustibilii lichizi pentru rachete au fost în parte menţionaţi. Dintre cei uşori, etanolul, hidrazina şi amoniacul sînt cei mai utilizaţi. Dintre hidrocarburile grele se menţionează kerosenul *(Jet propulsion)*, cu intervalul de distilare 200...290°C şi RP *(Rocket propulsion)*, cu intervalul de distilare 177...275°C. Multe utilizări are hidrogenul lichid, la unele trepte ale rachetelor : Ariane 3, Saturn 1 B, Saturn V_{2+3}, Centaur şi la navetele spaţiale. Alţi combustibili sînt : diboranul, pentaboranul, decaboranul şi suspensiile coloidale ale unor metale, bor, beriliu, litiu ş.a.

4.4.3. E. *solizi pentru rachete*

Dacă unele substanţe lichide folosite în motoarele rachetelor sînt uneori combustibili obişnuiţi şi nu e. în sensul definiţiei iniţiale, cele solide sînt e. speciali, cu adaosurile necesare pentru a fi specifici la utilizările în rachete. Viteza de ardere a acestor e. în motoarele rachetelor este de ordinul milimetrilor, pînă la cîteva zeci de mm/s, cînd presiunile în camera de combustie sînt de 20—600 bari. În motoarele rachetelor cu combustibili solizi se folosesc trei tipuri de bază : pulberi cu bază dublă, pulberi compozite şi pulberi cu bază dublă compozite modificate. Compoziţiile limită ale acestora se găsesc în tabelul 8. Pulberile cu bază dublă, prezentate în paragraful precedent şi folosite în motoarele rachetelor, au impulsul specific, $I_s = 1660...2403$ Ns/kg ; elasticitatea între —40°C şi 50°C cuprinsă între 2 şi 60% şi modulul de elasticitate, în acelaşi interval de temperatură, cuprins între 250 şi 100 bari. Se foloseşte pentru rachetele tancurilor, la rachetele de artilerie şi pentru acţionările la care prezenţa HCl (rezultat din descompunerea percloraţilor) deranjează. Are avantajul că gazele de ardere sînt lipsite de fum. Pulberile compozite sînt substanţe solide cu potenţial energetic *mare*, $I_s = 2780—3500$ Ns/kg, pot transporta încărcături grele la distanţe mari.

Tabelul 8

Compoziţiile celor trei tipuri de explozivi solizi pentru rachete

Componentul	Pulbere cu bază dublă presată		Pulbere cu bază dublă compozită modificată	
	Înalt energetică %	Joasă energetică %	%	%
Nitroceluloză	50,90	50,70	25	25
Nitroglicerină	10,50	34,70	25	25
n-Propiladipat	3,30	—	—	—
Dietilftalat	—	9,80	—	—
Poliuretan	—	—	5	—
Hexogen	—	—	30	—
Rezorcinat de cupru	1,30	—	—	—
Aluminiu	—	—	15	20
Salicilat de plumb	1,60	1,90	—	—
Etilhexoat de plumb	—	1,0	—	—
Perclorat de amoniu	—	—	—	20
Nitrodifenilamină	2,30	1,9	—	1
Centralită 1	—	—	0,5	—
Triacetat de glicerină	—	—	—	4
Negru de fum	0,1	—	—	—
Moderatori	—	—	2,0	—
Căldura de explozie, kJ/kg	4396	3559	4600	6900
Densitatea, g/cm³	1,59	1,57	—	1,74

Pulbere compozită	%
Perclorat de amoniu	68,4
Liant din cauciuc (HTPB)	14,6
Aluminiu pulbere	15,0
Cromit de cupru	1,0
Mediu pentru reţea	1,0
Căldura de explozie	5450 kJ/kg
Densitatea	1,7 g/cm³

În compoziţia acestora intră substanţe oxidante cu conţinut mare de oxigen, ca percloraţii şi azotaţii de litiu, sodiu, potasiu şi amoniu.

Fiecare dintre aceşti oxidanţi imprimă o anumită proprietate pulberii, ca de exemplu asupra vitezei de descompunere (azotatul de amoniu o micşorează), azotaţii metalelor alcaline măresc higroscopicitatea, percloratul de hipoazotită, NO_2ClO_4, măreşte valoarea impulsului specific etc.

Combustibilul din compoziţia pulberilor compozite este uneori şi liant, cum ar fi cauciucul natural şi sintetic, polibutadiena cu grupe terminale carboxilice (CTPB) sau hidroxilice (HTPB), poliuretanii, polietilena, polistirenul, aluminiul, magneziul, litiul, borul, beriliul etc. Se foloseşte de exemplu la rachetele Delta, Titan, Minuteman şi Polaris A_3, materialul combustibil, liantul fiind diferit de la o rachetă la alta. Pulberile compozite cu pulbere de metale conţin cca 15% polietilenă, 57—71% oxidanţi, 14—21% pulbere metalică, au temperatura de explozie de 2100—3200°C, densitatea : 1,20—1,70 g/cm³ şi $I_s = 2400—2900$ Ns/kg. Pulberile cu bază dublă compozite modificate sînt intermediare celor cu bază dublă şi celor compozite. Se obţin ca o masă noroioasă, pentru umplutură şi conţin un oxidant suplimentar, care-i ridică energia peste cea a pulberilor cu bază dublă. În rețeturile recente se adaogă şi dizocianaţi, care reacţionează

cu glicolii şi nitroceluloza, formînd lanţul uretanic, cu elasticitate mărită. Treapta a III-a a rachetei Minuteman foloseşte acest e., cu adaos de pulbere de aluminiu.

Bibl.: Melvin, A. Cook, *The Science of High Explosives*, Reinhold Publishing Co., New York, Chapman & Hall, Ltd., London, 1958; *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Dritte Auflage, 1965, vol. 10; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Second edition, vol. 8, Interscience Publishers, 1965; Calzia, J., *Les Substances Explosives et leur Nuisance*, Dunod, Paris, 1969; *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4, Auflage, Band 20, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 1981; Truşcă, T., *Pirotehnie şi explozivi*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

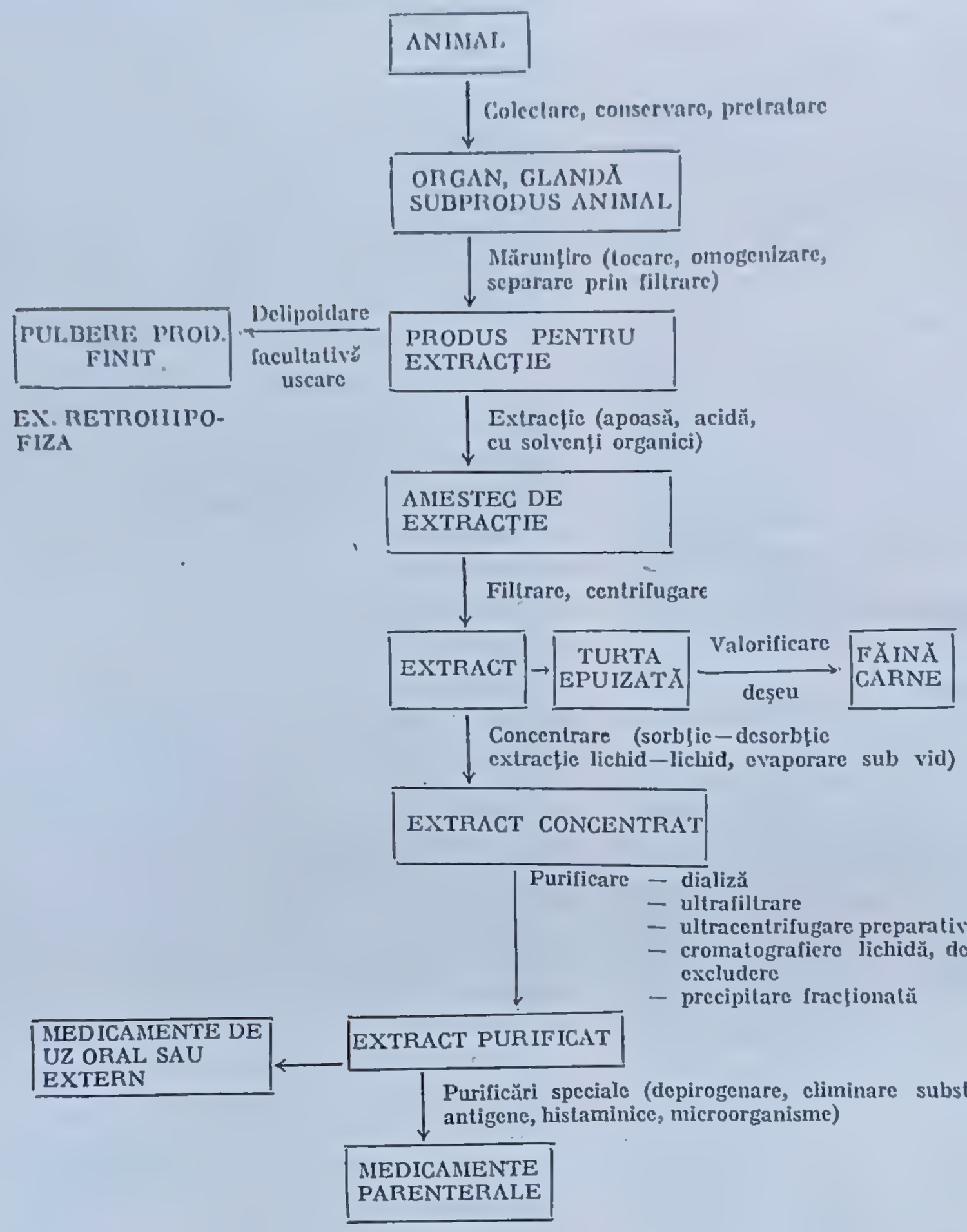
EXTRACTE OPOTERAPICE, produse obţinute prin extracţie din glande, organe şi subproduse de la animale domestice sacrificate în abatoare, servesc sub formă uneori de „extract total", alteori purificate pînă la izolarea principiului activ, pur, la tratamentul diferitelor afecţiuni. Metoda terapeutică ce utilizează astfel de extracte a fost denumită „opoterapie". Această denumire, creată de Landouzy, medic francez, născut la Reims, în 1845, provine de la cuvintele greceşti *opos* = suc şi *therapeia* = tratament, pentru că sucurile de organe sau substanţele conţinute în ele posedă acţiunea terapeutică dorită. Tratamentul cu sucurile şi extractele de organe şi glande precum şi cu substanţele pure izolate din acestea au drept scop suplinirea secreţiei insuficiente a unui organ sau lipsa acesteia. Organele şi extractele animale s-au utilizat, de-a lungul timpurilor, sub diferite forme, începînd cu consumarea organelor crude şi ajungînd, în timpurile moderne, la izolarea principiului activ sub formă pură, condiţionat sub formă de medicament opoterapic. Organoterapia are o origine foarte veche. Din cea mai îndepărtată antichitate, vrăjitorii, tămăduitorii empirici chinezi, greci, arabi, egipteni, romani, apoi mai tîrziu medicii din evul mediu, au cunoscut şi au utilizat larg această terapeutică primitivă. Considerînd că glandele, organele şi lichidele din ele conservă o parte din activitatea lor, chiar şi după moartea animalelor, ei administrau direct bolnavului organul animal (uneori chiar uman) proaspăt, ce corespunde mai mult sau mai puţin, sediului afecţiunii diagnosticate. Pentru a da forţe şi a trata anemia, ei dădeau bolnavului să bea sînge cald sau măduvă de leu; pentru a combate bolile ficatului, ei administrau ficat de capră, de bou, sau mai bine de lup: contra impotenţei sexuale, ei prescriau testicolele de berbec sau de mistreţ. Era o terapie empirică, care uneori avea o bază raţională, dar a cărei aplicare, adesea înconjurată de acte de vrăjitorie şi de magie, de descîntece, nu era niciodată lipsită de riscurile datorate condiţiilor nehigienice ale recoltării organelor prelevate de la animale uneori bolnave sau chiar moarte de boli infecţioase şi chiar modului de administrare al acestor „medicamente". O caracteristică a acestui mod de tratament este că se opera fără a se putea doza sigur cantitatea de produs ce se administra bolnavului. Această medicaţie a fost complet abandonată la începutul epocii moderne. În cursul secolului al XIX-lea, ca urmare a lucrărilor remarcabile ale lui Claude Bernard (1855—1868), apoi ale lui Brown-Sequard (1889), s-a cunoscut rolul secreţiilor interne ale glandelor. Începînd cu aceste lucrări s-a admis că anumite celule ale organismului secretă sucuri şi fermenţi (hormoni, enzime, vitamine), ce se varsă în sînge şi influenţează alte celule. Dar opoterapia propriu-zisă nu a luat avînt, pe baze raţionale şi ştiinţifice, decît din anul 1904, ca urmare a descoperirii hormonilor, de către Bayliss şi Starling, adică a substanţelor chimice secretate de anumite glande şi organe, vehiculate de sînge şi care pot provoca, chiar şi în doze foarte mici, stimularea specifică a ţesuturilor. Chiar denumirea de „hormoni", dată de Starling, înseamnă stimulatori. Hormonii au avantajul de a poseda, în doze foarte mici, o activitate farmacodinamică considerabilă, riguros cunoscută şi constantă. Începînd cu anul 1904, numeroşi savanţi au început să studieze secreţiile glandulare, fiziologia glandelor secretoare şi aplicarea lor în terapeutica hormonală sau opoterapică. Între aceşti savanţi pot fi citaţi: Gley, Butenandt, Rivoire, Lignat, Camot, Penau, Goris, Liot, Guy Laroche, Collip, Simonnet, Bayliss, Starling, Banting, Best, Paulescu, Laborit, Li, Thorn, Kendall. În primii 20 de ani ai secolului al XX-lea au putut fi identificate: adrenalina extrasă din suprarenale, tiroxina din tiroidă, pepsina din mucoasa stomacală, tripsina din pancreas, secretina din mucoasa duodenală. În 1922, savantul român Paulescu a intuit prezenţa hormonului răspunzător de controlul glicemiei, fiind primul care a utilizat extractele pancreatice în tratarea diabetului. Se poate spune că perioada cuprinsă între 1920 şi 1940 a fost încă şi mai fecundă, deoarece atunci s-au descoperit hormonii steroidici, iar, graţie tehnicilor electroforetice şi cromatografice, s-au studiat hormonii proteici. Organoterapia folosind organele proaspete sau uscate s-a redus extrem de mult (fiind reduse cazurile în care sînt utilizate în terapeutică, de exemplu tiroida, retrohipofiza), utilizîndu-se extractele cu un grad mai mare sau mai mic de purificare, care permit administrarea lor pe cale orală, rectală sau parenterală. Începînd din anul 1922, ea a făcut progrese considerabile datorită descoperirii de noi hormoni, obţinuţi în stare pură. Medicaţia opoterapică poate fi:

— stimulatoare
— substitutivă
— regulatoare
— sensibilizatoare
— antagonistă
— simptomatică

Pe baza progreselor realizate în cunoaşterea structurii moleculei de substanţe biologic active obţinute prin extracţie din glande şi organe animale, a devenit posibil ca unele din ele să poată fi realizate prin sinteză chimică (de exemplu: ocitocina, vasopresina, hormonii steroidici, lanţul activ de 24 de aminoacizi ACTH). Progresul actual al ştiinţei, avîntul fără precedent al biotehnologiilor au făcut ca speranţele omenirii să se îndrepte spre crearea materiei prime necesare industriei opoterapice prin biosinteză şi inginerie genetică. De exemplu, s-a reuşit grefarea genei insulinei umane pe *Escherichia coli* şi crearea în acest fel a insulinei umane prin biosinteză. Prin **e. o.** se pot realiza izolări de principii active, care pot fi administrate sub cele mai variate forme farmaceutice, riguros standardizate. În general sînt medicamente foarte active, foarte concentrate, întrucît cîteva zecimi de miligram sau cîteva miligrame de produs pur finit reprezintă 1 kg de organ proaspăt. Medicamentele opoterapice şi-au probat eficienţa de mult timp şi au permis însănătoşirea sau ameliorarea notabilă a multor bolnavi. Cazul tipic este tratarea diabeticilor cu insulină extrasă din pancreas, ameliorarea reumatismului cu ACTH extras din hipofiza de porc, tratarea anemiei cu vitamina B_{12} extrasă din ficat, precum şi a anumitor afecţiuni cu hidrocortizon. Nu toate produsele opoterapice provin din glande. Un anumit număr, nu mai puţin important, este extras din lichide biologice sau din organe a căror funcţie endocrină nu a fost pînă în prezent evidenţiată, dar demonstrată prin efect terapeutic (ganglioni limfatici, măduvă, inimă, creier, stomac, bilă, sînge). Prepararea medicamentelor opoterapice este delicată, deoarece este vorba de produse foarte active, adesea utilizate în doze mici, a căror eficacitate depinde de calitatea materiei prime utilizate şi de măsurile de precauţie luate în cursul fabricaţiei lor. Materia primă utilizată (glandele şi organele) este compusă din ţesuturi delicate, foarte irigate şi prin urmare foarte fragile, este deci prin ea însăşi foarte perisabilă. Ea se alterează sau autolizează rapid şi pierde repede o parte sau totalitatea principiilor sale active. Fiind destinată fabricării de medicamente, în primul rînd trebuie asigurate condiţii care să împiedice murdărirea şi alterarea ei. Astfel, recoltarea se face imediat după sacrificarea animalului, cu instrumente curate, se depun

Tabelul 1

Schema tehnologică de obținere a extractelor animale



produsele în tăvi curate de metal inoxidabil, de capacitate mică și se congelează în timpul cel mai scurt posibil. Toate aceste condiții se îndeplinesc de către personalul calificat, sub conducerea medicului veterinar care atestă starea de sănătate a animalelor sacrificate sau care recunoaște glandele și organele interne ce prezintă leziuni sau paraziți. Controlul de specialitate trebuie de asemenea să refuze animalele bătrîne sau slabe, căci glandele au, în acest caz, o activitate funcțională redusă, procesul de senilitate le-a atacat, provocînd proliferarea elementelor conjunctive și scleroase și secrețiile lor interne sînt sărace în principii active. De asemenea, trebuie evitate animalele prea tinere, mai ales în ceea ce privește glandele sexuale (ovare, testicule), care nu au atins încă deplina maturitate fiziologică. Nu se colectează glande atrofice, hipertrofice, parazitate care prezintă chisturi și alte leziuni. S-a semnalat că anumite organe, pentru a da randamente optime, trebuie colectate în condiții speciale: epoca de călduri pentru ovare și în special pentru corpul galben, sezonul cald pentru tiroide, perioada prînzului pentru glandele digestive și pancreas în special etc., dar, în practică, este imposibil să se țină cont de toate aceste considerații. Glandele recoltate se curăță repede de țesuturile străine adiacente (conjunctive, fibroase, musculare și grase) și se congelează în congelatoare la —40°C în tăvi puțin adînci, care permit congelarea rapidă a lor. Stabilizarea produselor animaliere s-a făcut, de-a lungul timpului, utilizînd: cloroform, acetonă, clorură de sodiu, citrat și fosfat de sodiu, fluorură de sodiu, acid boric, borat, fenol, alcool etilic acidulat cu acid clorhidric, soluție izotonică de zaharoză etc. Aceste metode nu au asigurat o bună conservare, căci au permis

Tabelul 2

Produse opoterapice în fabricaţie curentă din glande, organe şi subproduse animale

Nr. crt.	Denumirea glandei, organului şi a subprodusului	Principiul activ	Efect terapeutic
1	Pancreas congelat	Hormon hipoglicemiant	Antidiabetic
2	Pancreas de porc congelat	Complex enzimatic (proteaze, lipaze, amilaze)	Suplinitor al secreţiei pancreatice insuficiente
3	Pancreas de vită proaspăt	Alfa-chimotripsină enzimă proteolitică	Enzimă proteolitică cu efect antiinflamator local şi general
4	Pancreas de porc proaspăt	Enzimă proteolitică	Vasculotrop indicat în insuficienţa circulaţiei periferice
5	Hipofize bovine — partea posterioară	Hormon ocitocic	Acţiune ocitocică
6	Hipofize porcine — partea anterioară	ACTH	Stimulator specific al cortexului suprarenal cu eliberare de hormoni corticosteroizi indicat în tratamentul reumatismului poliarticular acut
7	Hipofize porcine — partea posterioară	Pulbere totală	Acţiune vasopresoare, ocitocică, antidiuretică, indicat în tratamentul diabetului insipid hipofizar
8	Epifize bovine	Extract total	Extract epifizar purificat cu acţiune antigonadotropă
9	Duoden de porc congelat	Enterochinază	Activator al proenzimelor din pancreas în enzime active
10	Ficre bovine	Acizi biliari	Acţiune colagogă şi coleretică
11	Singe bovin	Fibrină	Efect anorexigen şi cicatrizant
12	Mucoasă pepsică de porc	Pepsină	Enzimă proteolitică
13	Ochi bovine	Extract total purificat	Regenerator al epiteliului cornecan
14	Mucoasă intestinală de porc	Heparină	Anticoagulant
15	Stomace de porc	Peptonă	Desensibilizant
16	Splină bovine	Extract total purificat	Hepatoprotector
17	Tiroidă porcine	Pulbere deshidratată	Hormoni tiroidieni indicaţi în insuficienţa tiroidiană

pierderea principiilor active, autoliza, mirosul urît al produselor finite etc. Congelate în bune condiţii, glandele şi organele se pot conserva în stare perfectă şi nu îşi pierd principiile active. Totuşi nu se recomandă să se stocheze mai mult de 6 luni, căci ele se vor deshidrata superficial. Tăvile în care se face congelarea trebuie să aibă dimensiuni adaptate mărimii glandei sau organului recoltat, permiţînd astfel o congelare rapidă. De exemplu, pentru pancreas tava are dimensiuni optime de 27,5 cm × 15,5 cm × 3,5 cm. Pentru suprarenale, ovare, tiroide, mucoase pilorice, tăvile au dimensiunile optime de 55 cm × 17,5 cm × 3,5 cm. Pentru hipofize, epifize şi pentru glandele congelate individual, tăvile au dimensiunile de 50 cm × 47 cm × 4,5 cm. Cele mai mari tăvi pentru organele mari (ficat, splină, plămîni, testicule etc.), au ca dimensiuni 57 cm × 42 cm × 10 cm. Congelarea rapidă formează în masa glandelor cristale mici şi difuze care evită parţial alterările fizico-chimice şi organoleptice ce se pot produce în cursul unei congelări lente. Ea împiedică acţiunea enzimelor asupra principiilor active (de exemplu distrugerea insulinei de către tripsină în pancreas) asigură o stabilizare chimică şi o stabilizare a fermentării, oprind de asemenea procesele evolutive ce caracterizează materialele perisabile şi care conduc la transformări organice şi biologice datorită autolizei. Experienţele efectuate asupra pancreasului au arătat că randamentul în insulină scade foarte rapid după moartea animalului, dacă glanda nu a fost stabilizată destul de rapid la temperatură joasă : randamentul scade cu 10% după 2 h, cu 20% după 3 h, cu 40% după 4 h, cu 50% după 5 h şi cu 70% după 7 h. Transportul organelor congelate se face în cutii de carton sau în saci de polietilenă, în maşini frigorifice, la —15°C. Păstrarea glandelor şi a organelor congelate pînă în momentul prelucrării se face în depozite frigorifice, unde temperatura trebuie să fie de —20°C şi să nu se depăşească 6 luni din momentul congelării în abator. Decongelarea accidentală a glandelor şi organelor conduce la un grad mare de autoliză şi pierdere a principiilor active. De aceea, pentru constatarea corectitudinii operaţiei de prelevare, congelare, transport şi de păstrare a glandelor, se titrează în prezenţă de formol aminoacizii liberi rezultaţi din autoliză, rezultînd „cifra de formol", a cărei valoare nu trebuie să depăşească 5. În vederea izolării principiilor active din glande şi organe animale este necesară aducerea acestora la un grad de mărunţire cît mai mare, pentru a permite un contact cît mai intim al conţinutului celular cu solventul de extracţie.

Procedeele larg utilizate recomandă tocarea fină a materiei prime congelate, astfel încît să se obţină fragmente de cca 1 mm mărime, care se supun apoi extracţiei cu solvenţi. Aparatura industrială, creată după principiul omogenizatoarelor, prezintă avantajul că îmbină operaţia de rupere a membranelor celulare cu cea de extracţie. Alegerea metodei de extracţie care urmează a fi aplicată la obţinerea unui principiu activ opoterapic este foarte importantă. Ea trebuie să ţină cont de natura chimică a acestuia (proteină, mucopolizaharid, amestec de aminoacizi etc.), de caracteristicile moleculei, de impurităţile prezente în mod obişnuit în ţesutul ce se extrage. Natura chimică a principiilor active determină împărţirea solvenţilor de extracţie în două categorii : extractanţi pentru substanţele proteice şi extractanţi pentru polizaharide. Extractantul ideal ar fi acela care ar permite izolarea selectivă a principiului activ din materia primă. În realitate, majoritatea proteinelor au o solubilitate destul de apropiată, de aceea numai cîteva proteine pot fi obţinute printr-o metodă de extracţie selectivă. În general, însă, alături de proteina dorită, în extract se găsesc în proporţii variabile şi alte proteine. Prezenţa lor poate fi micşorată considerabil dacă se ţine seama că solubilitatea proteinelor variază în mare măsură

în funcție de *p*H și tăria ionică a extractantului. În acest scop se poate folosi un extractant cu un *p*H și o tărie ionică la care se solubilizează o cantitate minimă din proteinele inactive, fără ca extractibilitatea principiului activ să fie afectată. Pentru extragerea principiilor active opoterapice se folosesc :
— extractanți formați din soluții apoase acide (de exemplu pentru hialuronidază se folosește soluție de acid acetic 0,1 M).
— extractanți hidroalcoolici acizi (de exemplu, pentru insulină se folosește alcoolul etilic de 82° acidulat cu acid clorhidric la *p*H = 2,5, pentru ACTH se folosește amestecul metanol-acid acetic în proporție de 60 părți la 40 părți).
— extractanți formați din soluții de săruri (de exemplu, histona care este principiul activ al medicamentului inhibitor de kallicreină este extrasă cu o soluție 50% de sulfat de amoniu).
Uneori proporția mare de grăsime din țesutul glandei ce se prelucrează împiedică izolarea în stare pură a principiului activ, de aceea glanda se supune degresării (de exemplu, pancreasul de porc prelucrat pentru a obține complexul de enzime pancreatice, se degresează cu acetonă) sau deshidratării (hipofiza de porc se deshidratează cu acetonă în vederea prelucrării ulterioare pentru obținerea ACTH-ului). Dacă extractul brut are conținut în grăsimi, el se poate degresa, fie cu benzină de extracție, fie prin aglomerarea grăsimii prin răcirea extractului apos (insulină). După alegerea celui mai eficient extractant se trece la extracția propriu-zisă. Operația se efectuează ținînd seama de raportul dintre volumul extractantului și greutatea materiei prime animale (raport de extracție), de durata extracției și de temperatura de lucru. Raportul de extracție, în mod obișnuit, este de o parte materie primă animală la 2—10 părți extractant. Printr-o singură extracție nu se poate extrage tot principiul activ, de aceea operația se repetă pînă cînd se epuizează țesutul. În mod obișnuit sînt suficiente 2 extracții succesive, a doua extracție făcîndu-se cu mai puțin solvent. Durata extracției este în general cuprinsă între 1 și 3 h, prelungirea ei la 24 h nu conduce la creșterea sensibilă a randamentului (și deschide posibilitatea denaturării). În timpul extracțiilor este indicată agitarea moderată a amestecului, evitînd spumarea și încălzirea lui. Temperatura la extracție este bine să fie menținută în jur de 0°C, deși la temperatura camerei proteinele se extrag în cantități mai mari (solubilitatea lor crește cu mărirea temperaturii). Temperatura camerei scurtează durata extracției, însă nu exclude posibilitatea denaturării proteinelor, fie direct, fie prin acțiunea enzimelor proteolitice (de exemplu, insulina poate fi distrusă prin acțiunea tripsinei din pancreas. Atunci cînd temperaturile scăzute nu oferă garanția inhibării enzimelor proteolitice, tehnologul efectuează extracția la un *p*H la care proteaza nu este activă (de exemplu insulina se extrage din pancreas, cu o soluție hidroalcoolică la *p*H 2,5, *p*H la care tripsina este inactivă). Operația de extracție este întotdeauna urmată de separarea fazei lichide de materialul insolubil prin centrifugare. Centrifugarea trebuie efectuată la temperatură constantă, scăzută. Alături de principiul activ se pot extrage două categorii de impurități : substanțe cu o natură chimică diferită și substanțe cu o natură chimică asemănătoare. Principiul activ de natură proteică trebuie eliberat atît de substanțele neproteice prezente în extractul brut (săruri minerale, acizi organici, aminoacizi, glucide, acizi nucleici etc.), cît și de substanțe proteice inactive care se găsesc în materia primă supusă extracției alături de proteina dată. La purificarea mucopolizaharidelor trebuie îndepărtate în special proteinele însoțitoare. Eficiența procedeelor de purificare aplicate amestecului de substanțe se apreciază din variația procentuală a substanței urmărite. Parcurgerea corectă a etapelor de purificare asigură creșterea continuă a procentului de principii active din amestec, ajungîndu-se în cazuri ideale la valori mai mari de 99%. Dacă principiul activ este o enzimă, se determină activitatea specifică, adică raportul dintre activitatea enzimatică a amestecului și cantitatea de proteină prezentă în amestec. La celelalte principii active se determină activitatea biologică prin metode *in vivo* (de exemplu, în cazul insulinei se determină activitatea hipoglicemiantă pe iepuri sau pe șoarece, în cazul ACTH se determină activitatea specifică, fie prin metoda involuției timusului la șobolani impuberi, fie prin scăderea conținutului de vitamina C în suprarenale). În cazul în care se urmărește purificarea avansată a principiilor active din extracte animale, pînă la obținerea lor în stare pură, se utilizează metode ce folosesc proprietăți caracteristice ale lor. De exemplu, în cazul principiilor active de natură proteică, se folosesc : procedee bazate pe diferența în masa moleculară (dializa, ultrafiltrarea, centrifugarea în gradient de densitate, cromatografia de excludere moleculară) ; procedee de separare bazate pe diferența de solubilitate (precipitarea izoelectrică, salifierea, fracționarea cu solvenți, efectul temperaturii asupra solubilității proteinelor) ; procedee de separare bazate pe încărcarea electrică (metode electroforetice, cromatografia de schimb ionic) ; separarea prin adsorbție selectivă ; separări bazate pe specificitatea de ligand (cromatografia de afinitate). Principiile active opoterapice se pot prezenta fie ca extracte purificate, caracterizate printr-o compoziție complexă, ce asigură o acțiune farmacodinamică sinergică, fie ca substanțe pure. Pentru a putea fi administrate, ele se condiționează sub formă de preparate farmaceutice care le asigură stabilitatea, biodisponibilitatea și modul de administrare cel mai adecvat. Astfel, în funcție de rezistența la acțiunea enzimelor digestive, ele se pot condiționa sub formă de drajeuri (de exemplu, Triferment), sau de drajeuri enterosolubile (Asclerol). Majoritatea principiilor active opoterapice se condiționează sub formă de preparate injectabile, fie cu soluții (Insulină), fie ca preparate liofilizate ce se transformă în soluție injectabilă prin dizolvarea în solventul adecvat (Alfa-chimotripsina, ACTH, Tropofar, Vadicrolnă). Medicamentele opoterapice trebuie să îndeplinească condiții riguroase de calitate, cum sînt : conținutul constant în principiu activ (determinat prin metode specifice *in vitro* sau *in vivo* și exprimat în unități internaționale), stabilitate în timp și biodisponibilitate. Pentru medicamentele destinate uzului intern, se cere o încărcătură bacteriană limitată de prevederile OMS. Pentru medicamentele opoterapice injectabile, în afara celor expuse, se cer condiții de puritate speciale și anume : să fie sterile, apirogene, neantigenice și să nu aibă substanțe hipotensoare. În anumite cazuri se limitează sau se interzice prezența anumitor hormoni însoțitori (ocitocina și vasopresina la ACTH) sau a anumitor enzime (de exemplu tripsina la alfa-chimotripsină).
Medicamentele opoterapice sînt la ora actuală prețioase prin aceea că sînt naturale și au o acțiune farmacodinamică lipsită de riscurile efectelor secundare și probată printr-o îndelungată aplicare în terapeutică. Întrucît resursele de materii prime nu sînt inepuizabile și în cazul acelora de proveniență animală se dezvoltă greu și au compoziție chimică variabilă datorită condițiilor de nutriție aplicate în creșcătorii (care urmăresc în special creșterea rapidă a masei corporale și se produc transformări în compoziția chimică și potențialului biologic al glandelor și organelor) se tinde ca progresul actual al biotehnologiilor și ingineriei genetice să conducă la crearea materiei primo prin biosinteză în cantitate suficientă și compoziție chimică standardizabilă. Actualmente pe plan mondial circulă un număr de 12 produse opoterapice realizate și prin biosinteză.

Bibl. : Goris, A., Liot, A., *Pharmacie galenique*, Masson et Cie ed., Paris 1939 ; Malfroy F., Chomienne, R., *Les glands, abats et autres produits d'origine animale employés par l'industrie opothérapique*, Editions de la pensée moderne, Paris, 1957 ; Gheorghiu P., Stroescu V., *Elemente de farmacologie aplicată*, Ed. Medicală, București, 1965 ; Ghoție V., Micușan V., *Analiza imunochimică — teorie și practică*, Ed. Academiei RSR, București, 1966 ; Manta I., *Biochimie medicală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968 ; Lehninger A. L., *Biochimie*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1987.

în funcție de *p*H și tăria ionică a extractantului. În acest scop se poate folosi un extractant cu un *p*H și o tărie ionică la care se solubilizează o cantitate minimă din proteinele inactive, fără ca extractibilitatea principiului activ să fie afectată. Pentru extragerea principiilor active opoterapice se folosesc:
— extractanți formați din soluții apoase acide (de exemplu pentru hialuronidază se folosește soluție de acid acetic 0,1 M).
— extractanți hidroalcoolici acizi (de exemplu, pentru insulină se folosește alcoolul etilic de 82° acidulat cu acid clorhidric la *p*H = 2,5, pentru ACTH se folosește amestecul metanol-acid acetic în proporție de 60 părți la 40 părți).
— extractanți formați din soluții de săruri (de exemplu, histona care este principiul activ al medicamentului inhibitor de Kallicreină este extrasă cu o soluție 50% de sulfat de amoniu).
Uneori proporția mare de grăsime din țesutul glandei ce se prelucrează împiedică izolarea în stare pură a principiului activ, de aceea glanda se supune degresării (de exemplu, pancreasul de porc prelucrat pentru a obține complexul de enzime pancreatice, se degresează cu acetonă) sau deshidratării (hipofiza de porc se deshidratează cu acetonă în vederea prelucrării ulterioare pentru obținerea ACTH-ului). Dacă extractul brut are conținut în grăsimi, el se poate degresa, fie cu benzină de extracție, fie prin aglomerarea grăsimii prin răcirea extractului apos (insulină). După alegerea celui mai eficient extractant se trece la extracția propriu-zisă. Operația se efectuează ținînd seama de raportul dintre volumul extractantului și greutatea materiei prime animale (raport de extracție), de durata extracției și de temperatura de lucru. Raportul de extracție, în mod obișnuit, este de o parte materie primă animală la 2—10 părți extractant. Printr-o singură extracție nu se poate extrage tot principiul activ, de aceea operația se repetă pînă cînd se epuizează țesutul. În mod obișnuit sînt suficiente 2 extracții succesive, a doua extracție făcîndu-se cu mai puțin solvent. Durata extracției este în general cuprinsă între 1 și 3 h, prelungirea ei la 24 h nu conduce la creșterea sensibilă a randamentului (și deschide posibilitatea denaturării). În timpul extracțiilor este indicată agitarea moderată a amestecului, evitînd spumarea și încălzirea lui. Temperatura la extracție este bine să fie menținută în jur de 0°C, deși la temperatura camerei proteinele se extrag în cantități mai mari (solubilitatea lor crește cu mărirea temperaturii). Temperatura camerei scurtează durata extracției, însă nu exclude posibilitatea denaturării proteinelor, fie direct, fie prin acțiunea enzimelor proteolitice (de exemplu, insulina poate fi distrusă prin acțiunea tripsinei din pancreas. Atunci cînd temperaturile scăzute nu oferă garanția inhibării enzimelor proteolitice, tehnologul efectuează extracția la un *p*H la care proteaza nu este activă (de exemplu insulina se extrage din pancreas, cu o soluție hidroalcoolică la *p*H 2,5, *p*H la care tripsina este inactivă). Operația de extracție este întotdeauna urmată de separarea fazei lichide de materialul insolubil prin centrifugare. Centrifugarea trebuie efectuată la temperatură constantă, scăzută. Alături de principiul activ se pot extrage două categorii de impurități: substanțe cu o natură chimică diferită și substanțe cu o natură chimică asemănătoare. Principiul activ de natură proteică trebuie eliberat atît de substanțele neproteice prezente în extractul brut (săruri minerale, acizi organici, aminoacizi, glucide, acizi nucleici etc.), cît și de substanțe proteice inactive care se găsesc în materia primă supusă extracției alături de proteina dată. La purificarea mucopolizaharidelor trebuie îndepărtate în special proteinele însoțitoare. Eficiența procedeelor de purificare aplicate amestecului de substanțe se apreciază din variația procentuală a substanței urmărite. Parcurgerea corectă a etapelor de purificare asigură creșterea continuă a procentului de principii active din amestec, ajungîndu-se în cazuri ideale la valori mai mari de 99%. Dacă principiul activ este o enzimă, se determină activitatea specifică, adică raportul dintre activitatea enzimatică a amestecului și cantitatea de proteină prezentă în amestec. La celelalte principii active se determină activitatea biologică prin metode *in vivo* (de exemplu, în cazul insulinei se determină activitatea hipoglicemiantă pe iepuri sau pe șoarece, în cazul ACTH se determină activitatea specifică, fie prin metoda involuției timusului la șobolanii impuberi, fie prin scăderea conținutului de vitamina C în suprarenale). În cazul în care se urmărește purificarea avansată a principiilor active din extracte animale, pînă la obținerea lor în stare pură, se utilizează metode ce folosesc proprietăți caracteristice ale lor. De exemplu, în cazul principiilor active de natură proteică, se folosesc: procedee bazate pe diferența în masa moleculară (dializa, ultrafiltrarea, centrifugarea în gradient de densitate, cromatografia de excludere moleculară); procedee de separare bazate pe diferența de solubilitate (precipitarea izoelectrică, salifierea, fracționarea cu solvenți, efectul temperaturii asupra solubilității proteinelor); procedee de separare bazate pe încărcarea electrică (metode electroforetice, cromatografia de schimb ionic); separarea prin adsorbție selectivă; separări bazate pe specificitatea de ligand (cromatografia de afinitate). Principiile active opoterapice se pot prezenta fie ca extracte purificate, caracterizate printr-o compoziție complexă, ce asigură o acțiune farmacodinamică sinergică, fie ca substanțe pure. Pentru a putea fi administrate, ele se condiționează sub formă de preparate farmaceutice care le asigură stabilitatea, biodisponibilitatea și modul de administrare cel mai adecvat. Astfel, în funcție de rezistența la acțiunea enzimelor digestive, ele se pot condiționa sub formă de drajeuri (de exemplu, Triferment), sau de drajeuri enterosolubile (Asclerol). Majoritatea principiilor active opoterapice se condiționează sub formă de preparate injectabile, fie ca soluții (Insulină), fie ca preparate liofilizate ce se transformă în soluție injectabilă prin dizolvarea în solventul adecvat (Alfa-chimotripsina, ACTH, Tropofar, Vadicreină). Medicamentele opoterapice trebuie să îndeplinească condiții riguroase de calitate, cum sînt: conținutul constant în principiu activ (determinat prin metode specifice *in vitro* sau *in vivo* și exprimat în unități internaționale), stabilitate în timp și biodisponibilitate. Pentru medicamentele destinate uzului intern, se cere o încărcătură bacteriană limitată de prevederile OMS. Pentru medicamentele opoterapice injectabile, în afara celor expuse, se cer condiții de puritate speciale și anume: să fie sterile, apirogene, neantigenice și să nu aibă substanțe hipotensoare. În anumite cazuri se limitează sau se interzice prezența anumitor hormoni însoțitori (ocitocina și vasopresina la ACTH) sau a anumitor enzime (de exemplu tripsina la alfa-chimotripsină).
Medicamentele opoterapice sînt la ora actuală prețioase prin aceea că sînt naturale și au o acțiune farmacodinamică lipsită de riscurile efectelor secundare și probată printr-o îndelungată aplicare în terapeutică. Întrucît resursele de materii prime nu sînt inepuizabile și în cazul acelora de proveniență animală se dezvoltă greu și au compoziție chimică variabilă datorită condițiilor de nutriție aplicate în crescătorii (care urmăresc în special creșterea rapidă a masei corporale și se produc transformări în compoziția chimică și potențialul biologic al glandelor și organelor) se tinde ca progresul actual al biotehnologiilor și ingineriei genetice să conducă la crearea materiei primo prin biosinteză în cantitate suficientă și compoziție chimică standardizabilă. Actualmente pe plan mondial circulă un număr de 12 produse opoterapice realizate și prin biosinteză.

Bibl.: Goris, A., Liot, A., *Pharmacie galenique*, Masson et C^ie^ ed., Paris 1939; Malfroy F., Chomionne, R., *Les glands, abats et autres produits d'origine animale employés par l'industrie opothérapique*, Editions de la pensée moderne, Paris, 1957: Gheorghiu P., Stroescu V., *Elemente de farmacologie aplicată*, Ed. Medicală, București, 1965: Gheție V., Micușan V., *Analiza imunochimică — teorie și practică*, Ed. Academiei RSR, București, 1966; Manta L., *Biochimie medicală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968; Lehninger A. L., *Biochimie*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1987.

EXTRACTE VEGETALE, substanțe sau un ansamblu de substanțe care pot fi extrase dintr-o materie primă vegetală. După natura solventului se deosebesc e.v. apoase, alcoolice etc., după consistența lor e.v. fluide, moi și uscate, iar după destinație e.v. farmaceutice, alimentare, tehnice etc.

— **E.v. alimentare.** Sînt produse concentrate obținute prin extragerea unor principii utile din diferite plante (fructe, legume, plante medicinale, plante aromatice), folosite în industria berei, produselor de cofetărie, de exemplu *extractul de malț* și *extractul pectic* și e.v. utilizate în industria băuturilor spirtoase și apoase, *extractul de cafea* (Ness) etc.

— **E.v. tehnice.** Sînt produse obținute prin extragerea cu apă a unor substanțe utile și evaporarea soluției pînă la o anumită concentrație, la consistența de gel sau pulbere: *extractul tanant*, produs obținut prin extragerea cu apă a substanțelor tanante din scoarță, fructe, frunze sau rădăcinile unor plante (stejar, castan, molid, mesteacăn, unele specii de eucalipt, quebracho etc.) și evaporarea soluției pînă la concentrația stabilită (*extract fluid, extract spiss și extract uscat*). *Extractul de porumb* este preparat prin tratarea porumbului cu 0,2% SO_2 la cald și concentrare pînă la un conținut de 45—60% substanțe solide; este utilizat în compoziția mediilor de creștere în biotehnologie din industria de biosinteză.

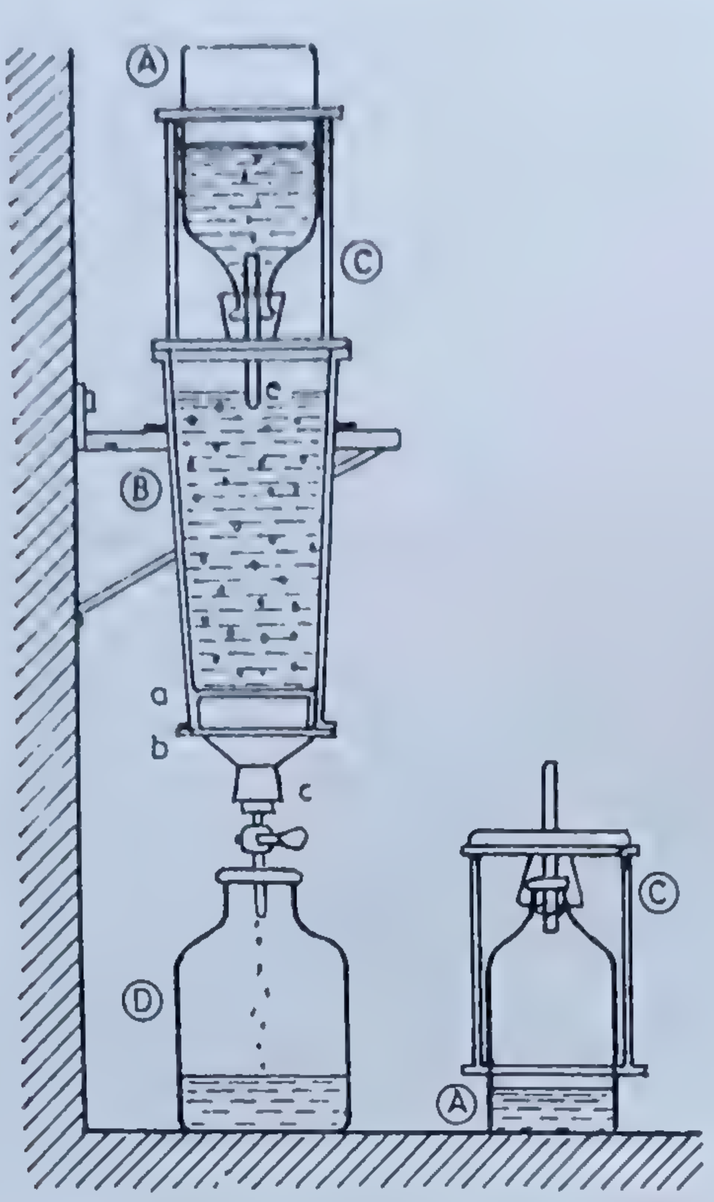
— **E. v. farmaceutice** sînt produse obținute prin concentrarea soluțiilor extractive pînă la concentrația sau consistența indicată de farmacopei. Ele rezultă din tratarea plantelor medicinale și aromatice cu diverși solvenți, cel mai adesea apă sau alcool etilic de diferite concentrații și se clasifică în: e. v. fluide, lichide limpezi colorate, avînd gustul și mirosul specific produsului vegetal din care s-au preparat, sînt miscibile cu dizolvantul folosit la preparare, dar se tulbură la diluare cu apă. E. v. fluide se obțin prin concentrarea soluției extractive astfel ca o parte din volum să corespundă la o parte din greutatea materialului vegetal luat în lucru. Conținutul în substanțe extractibile variază între 15—58%. Prin păstrare pot forma sedimente, în care caz se folosește lichidul decantat. E. v. *moi* se prezintă ca o masă vîscoasă semisolidă colorată, cu aspect uniform, întinse pe o placă de sticlă, nu prezintă particule solide.

E. v. moi au cel mult 20% umiditate și conțin 50—80% substanțe nevolatile. E. v. *uscate* se prezintă ca o pulbere uniformă, uneori sub formă de lamele sau masă spongioasă care se pulverizează ușor. E. v. uscate au cel mult 5% umiditate și 70—85% substanțe extractibile din planta aduse sub formă de pulbere prin adăugarea unei pulberi inerte, cel mai adesea folosindu-se lactoza. Alături de aceste e.v. oficializate în farmacopei se realizează și alte produse care conțin „principii active" extrase din planta *Disperte*, obținute prin atomizarea soluției extractive. În cazul cînd substanța extractivă este în cantitate mică, înainte de pulverizare în soluție se dizolvă o cantitate de lactoză. *Abstracte* sînt e.v., uscate aduse cu lactoză la titrul de 1:2. *Intracte* sînt e.v. obținute din droguri stabilizate. *Etrate* sînt e.v. obținute prin tratarea plantei succesiv cu solvenți diferiți, care se concentrează separat și pulberile obținute amestecate cu pulberi inerte se prelucrează sub formă de granulate la titrul de 1:10. *Dializate* și *izate* sînt e.v. alcoolice obținute de plante proaspete sau sucuri vegetale purificate prin dializă, evaporate prin atomizare și aduse ca pulberi inerte la titrul de 1:1. E.v. *etalon* sînt e.v. care, indiferent de modul de preparare sau de consistența lor, sînt aduse la un titru stabilit în raport cu principiul activ, de exemplu e.v. etalon de beladonă, cu 0,5% alcaloizi exprimate în hiosciamină. E.v. oficializate în diferite farmacopei trebuie să corespundă unor parametri de calitate: conținut în fier, metale grele, alcool, reziduu la evaporare, fierbere la uscare, conținut în principiu activ etc. Adesea se folosește denumirea de e.v. pentru orice soluție extractivă obținută prin extracție din produse vegetale, indiferent de solventul utilizat sau de scopul urmărit.

Istoric

Utilizarea preparatelor obținute prin extracție din produse vegetale este cunoscută cu mii de ani înaintea erei noastre, fiind menționate numeroase produse în scrierile vechi din China, India, Asiria, Babilon și Egipt. Din aceste surse aflăm că numeroase plante, unele cunoscute și în prezent ca plante medicinale, se foloseau pentru prepararea de macerate, infuzii, decocturi, oțeturi, uleiuri, sucuri. În farmacia Greciei antice prepararea medicamentelor prin extracție era complicată prin aceea că soluția extractivă, fără a se separa de plantă, se concentra la consistența unui magiun. Aceste produse erau cunoscute sub denumirea de electuar, roob, sapa sau conserve. Asemenea produse au rămas cunoscute timp îndelungat în practica farmaceutică, ca de exemplu *Electuarium Mithridatus*, cu 54 de componente. În scrierile lui Dioscoride se găsește procedeul de preparare a e.v. de lichiriție și se pare că se întîlnește prima dată denumirea de *extracta*. Ulterior, Galenus a inventat numeroase preparate prin extracție vegetală, unele din lucrările sale, cu astfel de rețete, păstrîndu-se și astăzi. De asemenea, arabii foloseau numeroase preparate obținute prin extracția plantelor care au fost cunoscute în Europa prin traducerea în limba greacă sau latină a lucrărilor lui Rhazes (865—925), lui Avicenna (980—1037) și altor alchimiști. Inventarea alambicului, atribuită lui Geber, și mai ales folosirea alcoolului pentru extracția produselor vegetale datorată lui Raimundus Lullus (sec. XVI) au dus la o mare extindere a medicamentelor preparate prin extracție. După descoperirea Americii s-au adus în Europa numeroase droguri necunoscute (coajă de china, rădăcină de ipeca etc.) dar și formele medicamentoase obținute prin extracție. În anul 1583 apare la Padova lucrarea lui Marco Oddo, *De componendis medicamentes et aliorum digudicandis. Methodus exactissma et dilucidissima*, în care soluțiile extractive sînt tratate în mai multe capitole: „despre decocturi", „sucuri concentrate", „sucuri lichide", „despre uleiuri simple și compuse" etc. În sec. XVII se înmulțesc preparatele obținute prin extracție, ca de exemplu alcoolatul de rosmarin, elixirul de Garus, tinctura de china, a căror rețete au fost mult timp secrete. În anul 1722 apare la Veneția lucrarea *Thesaurus Ludovicianus* în care la capitolul *Tabula Dosium* sînt citate forme farmaceutice preparate prin extracție: decocta, extracta, lixivia, succi simplex etc. La sfîrșitul sec. al XVII-lea în Franța ia avînt studiul separării principiilor active din plante, ceea ce determină și dezvoltarea studiului privind obținerea soluțiilor extractive. Percolarea a apărut la începutul sec. al XIX-lea (1815) și a fost introdusă în 1835 în Codex francez. Dintre numeroșii autori care s-au preocupat de această tehnică se remarcă E. R. Squibb, care a propus un model de percolator cu menținerea automată a nivelului timp de 8—9 zile (fig. 1) și ulterior un model prin care se elimină scurgerea datorită gravitației, menținîndu-se o presiune uniformă în aparat (fig. 2). Aceste tipuri de percolatoare au fost utilizate în laboratoarele „Squibb and Sohn" pînă în sec. al XX-lea. Odată cu evoluția chimiei, medicina utilizează tot mai mult substanțe chimice de sinteză sau naturale, în detrimentul e.v.

Cu toate acestea, unele observații clinice în legătură cu acțiunea homeopată a unor produse vegetale au făcut ca e.v. să fie introduse în numeroase farmacopei. Cercetările privind izolarea substanțelor naturale pure au dus la studierea extracției și implicit la diversificarea procedeelor de preparare a e.v. Astfel se introduc în practica farmaceutică sau industrială procedee de extracție prin evacolare, diacolare, turboextracție, vibroextracție, extracție în contracurent, etc., concomitent cu construirea de aparatură adecvată. La noi în țară medicina populară a folosit multe preparate sub formă de e.v. ca ceaiuri, fierturi, vinuri, oțeturi, prișnițe etc. Din acestea unele au trecut în practica medicală cultă astfel că, în prima ediție a farmacopeei române erau înscrise 58 e.v., 2 uleiuri, 3 spirturi, 39 tincturi, 5 vinuri, 2 rooburi, 3 electuare, 1 decoct, 1 infuzie, 1 hidromel, 1 oximel. În edițiile următoare numărul acestor preparate a scăzut, ca urmare a tendinței de a folosi substanțele active izolate și purificate și în urma studiilor care au demonstrat lipsa de eficacitate a unora din aceste produse. În ultima farmacopee română



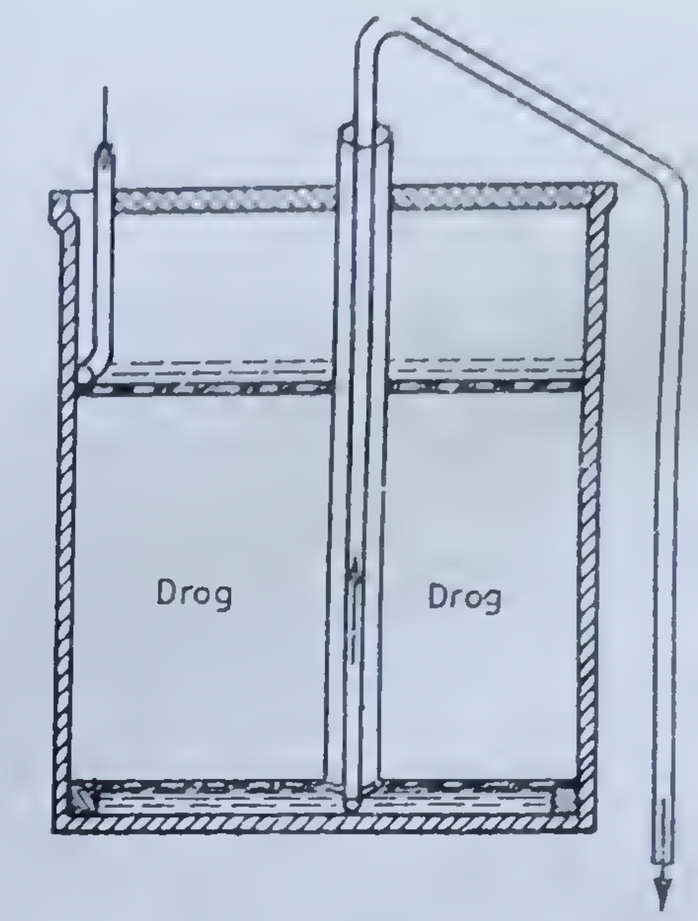


Fig. 2. Percolator Squibb modificat.

→ Fig. 1. Percolator cu rezervor pentru menţinerea constantă a nivelului :

A — rezervor cu solvent ; B — percolator ; C — stativ pentru rezervor ; D — recipient pentru soluţia extractivă ; *a* — placă perforată ; *b* — filtru ; *c* — robinet pentru reglarea scurgerii.

(a IX-a) figurează 1 **e.v.** şi 22 tincturi. În ultimii ani medicamentele naturale de origine vegetală se bucură de o atenţie sporită datorită rezultatelor favorabile obţinute cu unele soluţii extractive a căror acţiune complexă nu poate fi obţinută cu substanţele active în stare pură. Aceste considerări determină folosirea unor **e.v.**, chiar dacă este disponibil principiul activ sub formă de substanţă pură.

Mod de preparare

Obţinerea **e.v.** comportă 3 faze : pregătirea materialului vegetal, extracţia substanţei utile (principii active) din plantă şi concentrarea soluţiei extractive. Extracţia principiilor active din plantă se bazează pe un proces de transfer de masă prin osmoză şi difuzie. Expresia matematică a difuziunii dată de N. Fick se poate formula ca fiind egală cu cantitatea de substanţă care difuzează printr-o suprafaţă elementară ds, într-un parcurs elementar dx, în timpul dt, la o diferenţă de concentraţie dc : $dm = K\ ds\ \frac{dc}{dx}\ dt$, în care K = constanta de difuziune. Această relaţie arată că randamentul de extracţie este cu atît mai mare cu cît suprafaţa de contact, durata operaţiei şi reînnoirea solventului sînt mai mari. Deci, procesul de extracţie este dependent de natura materialului vegetal, de solventul folosit şi de procedeul de extracţie. În mod obişnuit se folosesc produse vegetale uscate ; numai în cazuri speciale se folosesc plante proaspete sau stabilizate. Între aceste trei tipuri de materii prime există diferenţe sub aspectul componentelor active şi al modificărilor care au loc în structura plantelor în timpul uscării, determinate de procese fizice, chimice sau enzimatice. Prin uscare, celulele vegetale se contractă şi eventual se rupe membrana celulară, protoplasma din celule se concentrează treptat şi se usucă avînd loc uneori precipitări ireversibile care fac dificile procesele de osmoză şi difuziune. De asemenea unele substanţe din constituţia plantei sînt cuplate între ele în produse greu solubile (glico-proteine, flavo-proteine, glico-taninuri etc.), de aceea materialul vegetal uscat este supus unor tratamente preliminarii care să favorizeze transferul de substanţe farmacologic active din materialul vegetal în solvent. Dependent de scopul urmărit planta este supusă la : mărunţire, congelare-decongelare, tratare cu ultrasunete, umectare cu soluţii apoase, acide sau alcaline, degresare, fermentare cu enzime vegetale etc. Produsele vegetale proaspete sînt uneori deasemenea supuse unor operaţii preliminare în scopul dezorganizării ţesuturilor (mărunţire, presare, congelare). În cazul plantelor proaspete la prepararea **e.v.** se poate folosi numai sucul sau acesta reunit cu soluţia extractivă rezultată de la tratarea sfrotului de plantă cu un solvent hidrofil (apă, alcool, acetonă). Indiferent de starea materiei prime, uscată sau proaspătă, gradul de mărunţire se stabileşte experimental pentru fiecare specie vegetală. Alegerea solventului de extracţie se realizează avînd în vedere selectivitatea, proprietăţile fizice (densitatea, viscozitatea, tensiunea interfazică şi temperaturile la care are loc extracţia), reactivitatea chimică, corosivitatea, inflamabilitatea, toxicitatea, costul, posibilităţile şi cheltuielile de recuperare precum şi solubilitatea substanţelor utile. Cînd substanţele active din produsul vegetal sînt puţin solubile în solventul ales, pentru realizarea extracţiei se adaugă substanţe tensioactive care să corecteze tensiunea interfacială — produs vegetal : solvent — sau să fie capabile să creeze o legătură între solvent şi solvat. Creşterea randamentului de extracţie, în cazul folosirii substanţelor tensioactive, este determinată şi de mărirea capacităţii de umectare a solventului, influenţarea procesului de osmoză prin modificarea permeabilităţii membranelor celulare, de formare în cazul alcaloizilor de complecşi hidro- sau lipofili. De asemenea, pentru obţinerea unui randament satisfăcător este indicat un anumit *pH* care trebuie menţinut în tot timpul extracţiei. La prepararea soluţiilor extractive se folosesc, după caz : apa, alcoolul etilic de diferite concentraţii, amestecuri de alcool-eter, alcool-glicerină şi apă, alcool propilic, alcool etilic, cloroform, benzină, eter de petrol, eter etilic etc., cu sau fără adaos de substanţe tensioactive, emulgator, acizi, baze etc. Referitor la procedeul de extracţie sînt folosite trei moduri de epuizarea plantei : contact simplu, contacte mul-

tiple şi contracurent. Extracţia prin contact simplu constă în tratarea unei cantităţi de plantă o singură dată cu o cantitate stabilită de solvent, în condiţii de timp, agitare şi temperatură variabilă. M. Vigneron, pornind de la ipoteza că substanţa de extras se află la suprafaţa unui suport insolubil şi că aceasta este egală cu unitatea, a considerat că după echilibrarea celor două faze substanţa de extras este repartizată între soluţia extractivă S_1 şi solventul reţinut de materia primă S_2. Această repartiţie exprimă raportul între substanţa extrasă q_1 şi substanţa rămasă în solventul de imbibiţie q_2 şi este proporţională cu S_1 şi S_2: astfel $\frac{S_1}{S_2} = \frac{q_1}{q_2} = a$. Acest raport a este numit raportul de solvent şi deoarece s-a convenit că substanţa de extras este egală cu unitatea: $q_1 + q_2 = 1$, din ecuaţiile de mai sus rezultă că:

$q_1 = \frac{a}{a+1}$ şi $q_2 = \frac{1}{a+1}$ în care caz randamentul R, în %, în cazul substanţei extrase, va fi: $Q = \frac{a}{a+1} \cdot 100$.

Din aceste relaţii rezultă că la $a = 10$ randamentul de extracţie este de 90%. Se folosesc, după caz, următoarele metode de extracţie prin contact simplu: macerare, infuzare, decocţie, turboextracţie, vibroextracţie etc. Extracţia prin contact simplu necesită cantităţi mult prea mari de solvent, ceea ce o face uneori inaplicabilă. În cazul extracţiei prin *macerare repetată* (contact multiplu), care reprezintă o succesiune de extracţii prin contact simplu, procentul de substanţă extrasă după n extracţii va fi:

$$1 - \frac{1}{(a+1)^n} \cdot 100.$$

În vederea îmbunătăţirii extracţiei, în ce priveşte randamentele, în industria farmaceutică se foloseşte, pe lîngă macerare repetată, şi percolarea cu diversele ei variante: macerare repetată în percolator, percolare fracţionată, extracţie în contracurent, diacolare, evacolare şi mulcolaie. *Percolarea* este un procedeu de extracţie în care solventul adăugat treptat străbate încet, sub acţiunea gravitaţiei, un strat de produs vegetal mărunţit, antrenînd principiile active cedate de produsul vegetal prin osmoză sau prin dizolvare. E. Villa a propus pentru calculul necesar proiectării percolatoarelor folosirea ecuaţiei care stabileşte timpul de contact:

$$t = \frac{1}{K \cdot S \cdot V^2 (C_1 - C_2)}$$

în care: S = suprafaţa de contact între produsul vegetal şi solvent pe unitatea de volum; V = viteza relativă de traversare a solventului prin masa produsului vegetal; K = constantă care caracterizează sistemul produs vegetal: solvent, la o temperatură dată; $C_1 - C_2$ = diferenţa între concentraţia principiului activ din produsul vegetal la începerea şi terminarea operaţiei de percolare. Din formulă rezultă că pentru micşorarea timpului de dizolvare este necesar ca S, V şi $C_1 - C_2$ să fie cît mai mari, ceea ce se realizează prin mărunţirea avansată a plantei, mărirea coloanei de percolare sau o percolare forţată (cu o pompă de circulaţie) şi prin reîmprospătarea solventului.

— *Macerarea repetată în percolator.* Pentru a realiza o macerare repetată, în care să se evite presările intermediare care prezintă inconvenientul că în lichidul extractiv sînt antrenate substanţe balast, s-a experimentat macerarea repetată în percolator la care presarea reziduului vegetal se face numai după ultima extracţie parţială.

— *Percolarea fracţionată.* În percolarea fracţionată se utilizează mai multe percolatoare, colectîndu-se din fiecare percolator un percolat care se utilizează pentru umectarea şi extracţia produsului vegetal din percolatorul următor din bateria de percolatoare. Există mai multe scheme de extracţie prin percolare fracţionată. Denumirea procedeelor variază după autori: repercolare, percolare în curent continuu, percolare în contracurent.

— *Percolarea în curent continuu.* Procedeul constă în repartizarea produsului vegetal în 3 pînă la 12 percolatoare. În primul percolator se introduce solventul şi după o prealabilă macerare se începe percolarea; pe măsură ce operaţia avansează percolatul este adus în partea superioară a percolatorului următor, introducerea de solvent făcîndu-se mereu în primul percolator. În final, din ultimul percolator se colectează o cantitate de soluţie extractivă egală cu greutatea totală a produsului vegetal din întreaga baterie de percolatoare. Dacă fabricaţia continuă, se scoate din circuit primul percolator cu produsul vegetal complet epuizat, se recuperează solventul, percolatorul se umple cu produs vegetal nou şi este amplasat la sfîrşitul bateriei. Solventul proaspăt se introduce în al doilea percolator, care a devenit primul în noul ciclu de fabricaţie. Operaţia se continuă, înlocuindu-se treptat percolatoarele cu produs vegetal epuizat, cu percolatoare cu produs vegetal proaspăt, care sînt aşezate la sfîrşitul bateriei. O nouă colectare se face din ultimul percolator şi în cantitate egală cu produsul vegetal introdus în al doilea ciclu de fabricaţie.

— *Percolarea cu efect simplu* (fig. 3). Procedeul se deosebeşte de percolarea în curent continuu prin faptul că nu întreaga cantitate de percolat se aduce în percolatorul următor ci din fiecare percolator se separă o cantitate de percolat concentrat (aproximativ 80% din cantitatea corespunzătoare produsului vegetal din percolator), restul percolatului se aduce în percolatorul următor, şi se repetă operaţia ca şi la percolatorul anterior.

— *Percolarea după tehnica lui Bosin* (fig. 4), este o variantă a percolării cu efect simplu, în sensul că, deşi se separă un prim percolat din toate percolatoarele (cu excepţia ultimului), acesta este folosit pentru umectarea produsului vege-

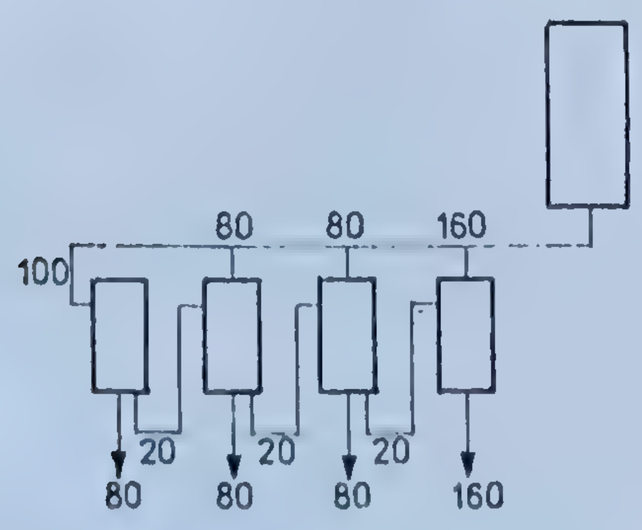


Fig. 3. Schema percolării cu efect simplu.

Fig. 4. Schema percolării după tehnica lui Bosin.

tal din percolatorul următor. După imbibare şi macerare se procedează în continuare la extracţie în curent continuu.

— *Percolarea după tehnica lui Squibb.* (fig. 5). Denumită şi repercolare sau percolare radială, se deosebeşte de percolarea cu efect simplu prin faptul că se folosesc numai 3 percolatoare, cantităţile de produs vegetal introduse în percolatoare sînt diferite. În primul percolator se introduc cinci zecimi, în al doilea trei zecimi iar în al treilea două zecimi din cantitatea totală de produs vegetal, iar percolatele colectate diferă de asemenea cantitativ de la un percolator la altul.

— *Diacolarea* (fig. 6). Reprezintă o modificare a procedeului de extracţie prin percolare, în sensul că solventul este introdus sub presiune, străbătînd drogul introdus într-o serie de percolatoare legate între ele (diacolator), iar în final soluţia extractivă este deplasată cu apă.

— *Evacolarea şi mulcolarea* (fig. 7 şi 8). Evacolarea este o modificare a procedeului de extracţie prin diacolare şi constă în folosirea unui singur tub lung cu diametrul mai mare (evacolator) iar circulaţia solventului este uşurată prin aspirarea cu ajutorul unei trompe de vid. Cînd evacolatoarele sînt aşezate în serie de pînă la 12 tuburi, aparatul se numeşte mulcolator, iar operaţia mulcolare.

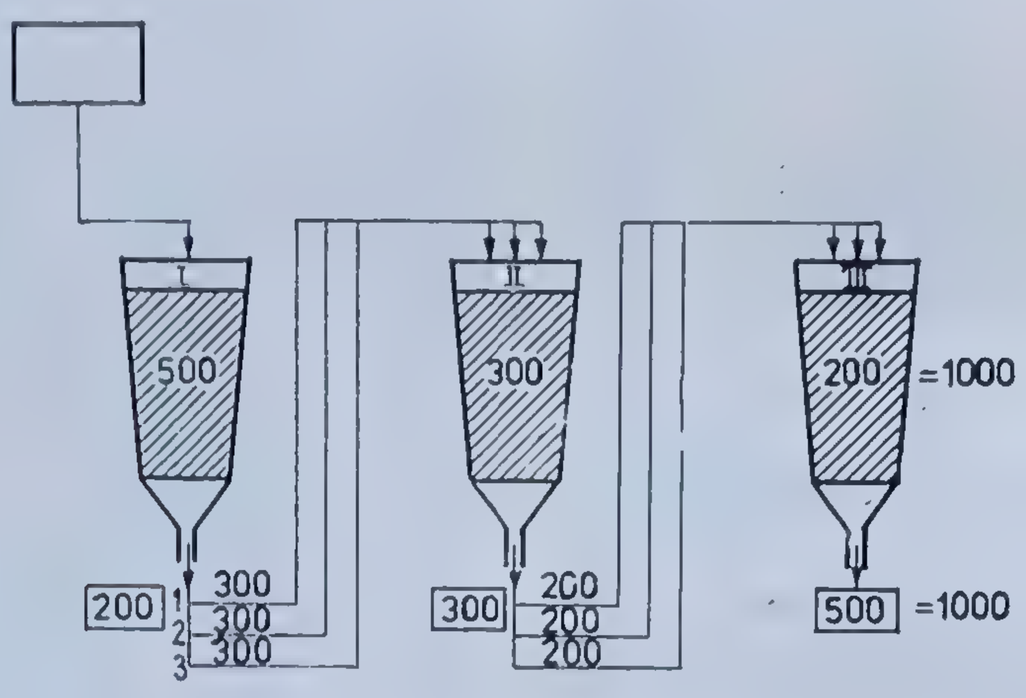


Fig. 5. Schema percolării după tehnica lui Squibb.

— *Extracţia în contracurent* se efectuează în coloane care sînt alimentate la partea superioară cu produs vegetal şi la partea inferioară cu solvent. Soluţia extractivă este colectată la partea superioară a coloanei, iar produsul vegetal este eliminat prin partea inferioară, pe măsură ce este epuizat. I. A. Murovicv şi I. Puşkov prezintă o metodă de calcul a extracţiei în mai multe trepte, în echicurent — remacerare. Ecuaţiile obţinute dau posibilitatea să se calculeze : concen-

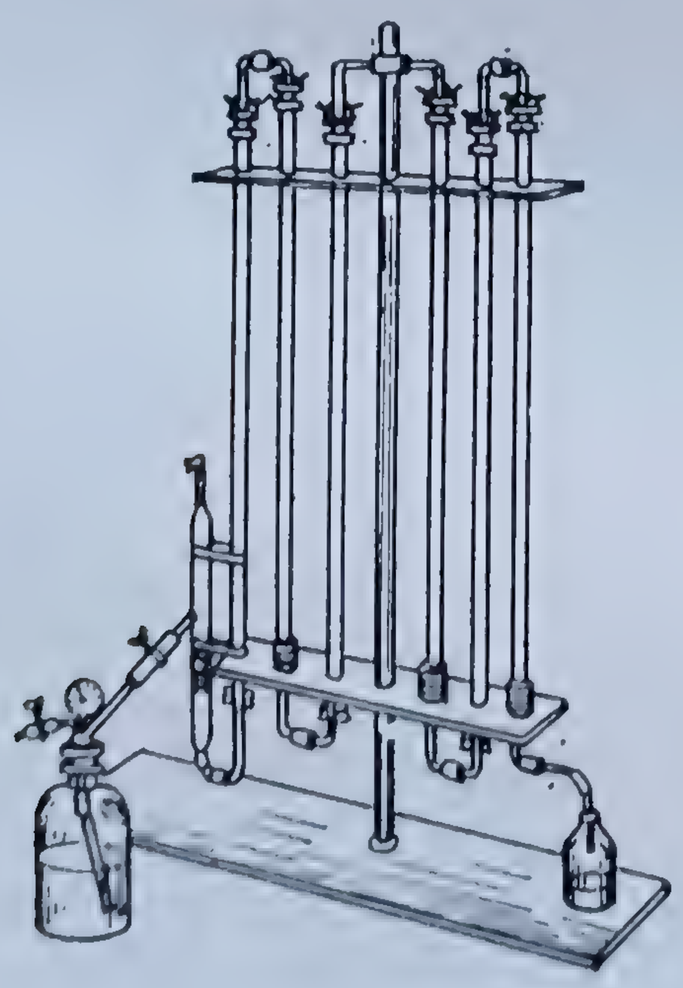


Fig. 6. Diacolator.

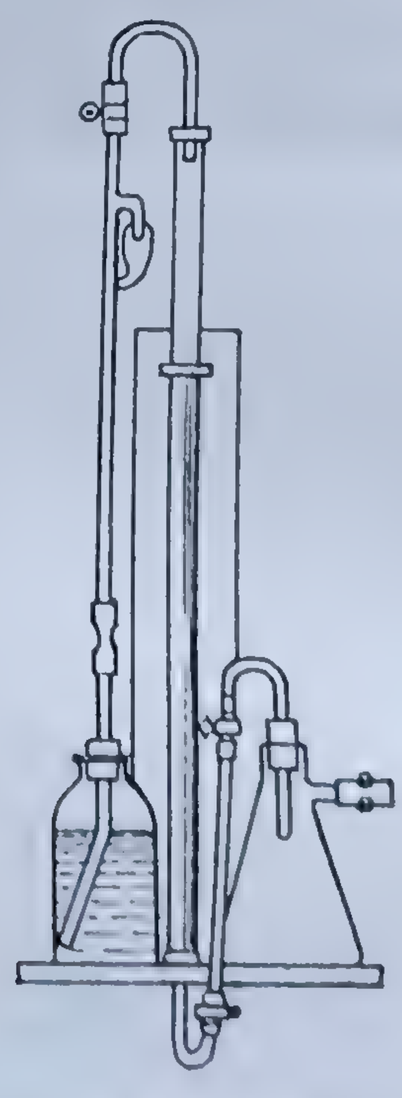


Fig. 7. Evacolator.

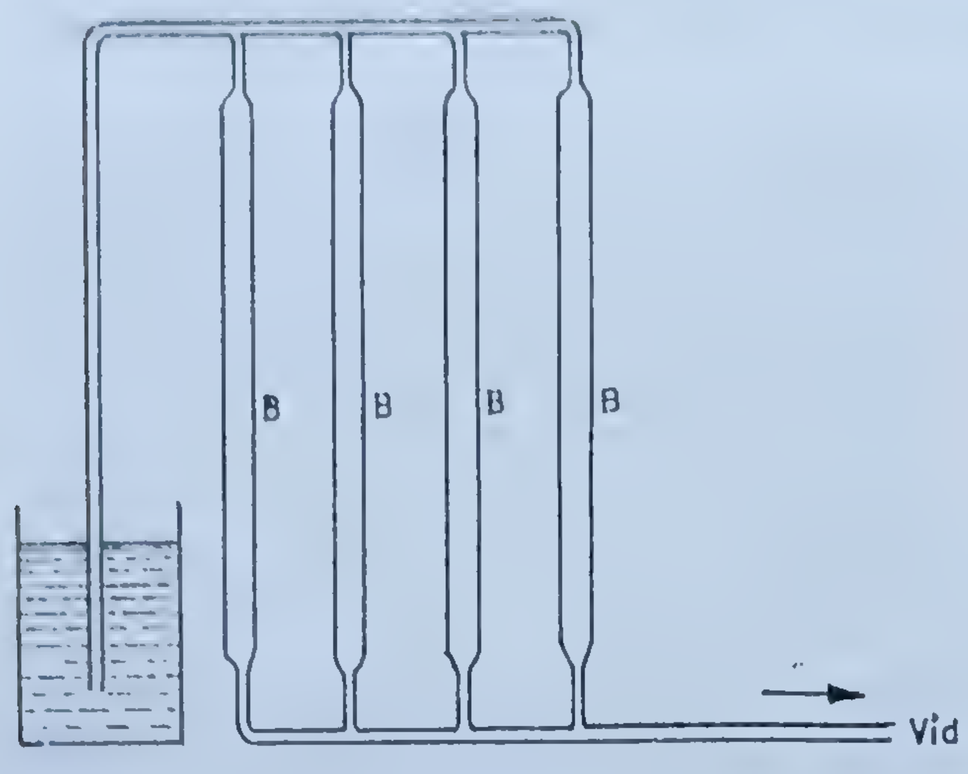


Fig. 8. Mulcolator:
A — recipient cu solvent; *B* — baterie de evacolatoare.

tratia inițială a materiei prime la fiecare macerație; cantitatea de substanțe extrase și rămase în materialul vegetal la fiecare macerație; gradul de epuizare a materiei prime după *n* macerații; numărul de macerații care asigură gradul de epuizare propus al materiei prime; volumul de extract colectat după *n* macerații și concentrația substanțelor în soluția extractivă obținută după *n* macerații. La deducerea ecuațiilor au fost utilizate următoarele notații:
x = concentrația în substanță activă a materiei prime vegetale, %; E = coeficientul de îmbibiție, m^3/kg; p = masa materiei prime, kg; a = volumul/solventului de îmbibiție, m^3; V = volumul solventului circulant la fiecare treaptă de macerare, m^3; u = volumul total al soluției circulante și de imbibiție, m^3, $u = a + V$; q = raportul dintre solventul circulant și masa materiei prime, m^3/kg, $q = \frac{V}{p}$; y = conținutul inițial al substanțelor în materia primă, kg; n = numărul de macerații; e = cantitatea de substanțe extrase la fiecare macerație, kg; Q = restul de substanțe rămase în materia primă după n macerații, kg; M = cantitatea de substanțe extrase după n macerații, kg; β = gradul de epuizare al materiei prime, %;

$$\beta = \frac{M}{y} \cdot 100.$$

V_n = volumul soluției extractive obținută după n macerații, m^3; C_0 = concentrația substanțelor în soluția extractivă obținută după n macerații, %. Astfel: $a = pK$; $V = pq$; $u = a + V = p(k + q)$. Ecuațiile au fost deduse pentru cazul cînd în sistemul material/solvent de extracție există un echilibru obligatoriu și cînd la fiecare macerație: a = constant; V = constant, u = constant. Masa materiei prime fiind p(kg), concentrația substanței extractibile în materia primă fiind x%, atunci conținutul în substanța extractibilă în materia primă va fi $y = \frac{px}{100}$ (kg). La primul contact al materiei prime cu solventul de extracție cantitatea y de substanță activă se va distribui în tot volumul fazei lichide u, la atingerea echilibrului în sistemul materie primă vegetală — solvent de extracție. Conținutul de substanță extractibilă pe unitatea de volum a fazei lichide z_1 la prima înmuiere va fi:

$$Z_1 = \frac{y}{u} = \frac{px}{100\,p(K + q)} = \frac{x}{100(K+q)}$$

La echilibru, cantitatea de substanță c_1, exprimată în unități de greutate care apar în faza lichidă, se determină ca un produs între cantitatea de substanță conținută în unitatea de extract z_1 și volumul fazei lichide V:

$$c_1 = Z_1 V = \frac{xpq}{100(k + q)}$$

Iar cantitatea de substanță rămasă în materia primă în solventul de îmbibiție Q_1 se determină ca produsul între conținutul în unitatea de volum al fazei lichide și volumul solventului de extracție absorbit de materia primă a:

$$Q_1 = Z_1 a = \frac{xpk}{100(k+ q)}$$

La al doilea contact al materiei prime cu solventul de extracție, conținutul inițial al substanțelor în materia primă y_1 este egal cu restul de substanță după prima macerație Q_1:

$$y_1 = Q_1 = \frac{xpk}{100(k + q)}$$

Volumul fazei lichide în sistem la repetarea extracției rămîne același, adică $u = p(K + q)$, atunci la echilibru în sistemul macerației a doua, conținutul substanțelor Z_2 exprimat în unități de greutate pe unitatea de volum a fazei lichide va fi egal cu:

$$Z_2 = \frac{y_1}{u} = \frac{xpk}{100\,(k + q)p(k + q)} = \frac{xk}{100(k+q)^2}$$

Cantitatea de substanță c_2, exprimată în unități de greutate, extrasă în a doua macerație, este egală cu:

$$c_2 = Z_2 Y = \frac{xnkq}{100(k + q)^2}.$$

Restul de substanțe în materia primă Q_2, exprimată în unități de greutate, existent în solventul de îmbibiție rămas după a doua macerație este egal cu:

$$Q_2 = Z_2 a = \frac{xpk^2}{100(k + q)^2}$$

Raționînd analog, se poate calcula conținutul inițial în substanțe active din materia primă, pentru fiecare din cele n macerații. Ecuația în forma generală este de forma:

$$y_n = \frac{xpk^{n-1}}{100(k + q)^{n-1}} \qquad (1)$$

Pentru calcularea cantității de substanțe extrase la fiecare macerație se utilizează ecuația:

$$c_n = \frac{xpqk^n}{100(k + q)^n} \qquad (2)$$

Pentru calcularea restului de substanțe în materia primă după fiecare n macerații se utilizează ecuația:

$$Q_n = \frac{xpk^n}{100(k+q)^n} \qquad (3)$$

În ecuațiile (1) — (3) $k = \frac{a}{p}$ și $q = \frac{V}{p}$

$$K + q = \frac{a + V}{p}$$

dar $a + V = u$: $k + q = \frac{u}{p}$

Înlocuind în ecuațiile (1) — (3) se obține:

$$y_n = \frac{xpa^{n-1}}{100\,u^{n-1}} \qquad (4)$$

$$c_n = \frac{xpVa^{n-1}}{100u^n} \qquad (5)$$

$$Q_n = \frac{xpa^n}{100\,u^n} \qquad (6)$$

Cantitatea totală de substanță extrasă după n macerații se determină prin diferența dintre conținutul inițial în materia primă y_1 și restul de n macerații Q_n:

$$M_n = y_1 - Q_n = \frac{px}{100} - \frac{pxa}{100\,u^n}$$

sau:

$$M_n = \frac{px}{100}\left(1 - \frac{a^n}{u^n}\right) \qquad (7)$$

Gradul de epuizare a materialului vegetal în procente este:

$$\beta = \frac{M_n}{y_1}\,100$$

$$\beta = \frac{px\left(1 - \frac{q^n}{u^n}\right)100 \cdot 100}{100\,px}$$

$$\beta = 100\left(1 - \frac{q^n}{u^n}\right) \qquad (8)$$

Din ecuația (8) se poate determina numărul de macerații n care asigură gradul propus de epuizare al materiei prime:

$$n = \frac{q\left(1 - \frac{\beta}{100}\right)}{qa - qu} \qquad (9)$$

Volumul total de soluție extractivă după n macerații va fi:

$$V_n = V_1 n \qquad (10)$$

În acest volum se află cantitatea de substanță M_n. Deci concentrația soluției extractive după n macerații va fi

$$C_n = \frac{100\,M_n}{V_n}$$

$$C_n = \frac{100\,\frac{px}{100}\left(1 - \frac{a^n}{u^n}\right)}{V_1 n}$$

sau

$$C_n = \frac{px\left(1 - \frac{a^n}{u^n}\right)}{V_1 n} \qquad (11)$$

Ecuațiile sînt corecte, cu condiția ca mărimile x,y,c,M la toate treptele de macerație să caracterizeze fie una și aceeași substanță, fie suma acelorași substanțe, prezente în același raport. I. Pușkov prezintă stabilirea relației matematice între parametrii de bază ai procesului de extracție pentru ecuația în contracurent cu raportul constant de faze și cu ciclul încheiat (repercolare). Ecuațiile obținute permit determinarea gradului de epuizare a materiei prime vegetale sau a concentrației substanțelor în extractul final în funcție de numărul de percolatoare din baterie. Metoda se aplică la obținerea extractelor fluide 1:1, volumul extractului fiind în toate treptele de extracție numeric egal cu masa materiei prime vegetale din fiecare percolator. Procedeul cu ciclul încheiat se caracterizează prin prelevarea tuturor fracțiunilor producției finale dintr-un singur percolator (ultimul din baterie). La deducerea ecuațiilor au fost utilizate următoarele notații: S = gradul de epuizare a materiei prime în bateria constituită din n percolatoare (%); n = numărul percolatoarelor în baterie (buc); E_k = coeficientul de distribuție a substanțelor între faza solidă și lichidă; K = coeficientul de imbibiție completă a materialului vegetal (m³/t); y = conținutul în substanță a materiei prime (%); G, Q = masa materiei prime într-un difuzor, respectiv în n difuzoare (t); C = concentrația substanței în extract (%); a,u,v = volumele soluțiilor extractive (sucuri) din exterior, respectiv interior și sumă (m³); Q = conținutul substanțelor în materia primă la începutul fiecărei trepte de extracție (t); P = = cantitatea de substanță care intră în percolator cu extract intermediar pe fiecare treaptă de extracție (t); I = cantitatea de substanță extrasă pe fiecare treaptă a extracției (t); q_0,q = conținutul la ieșire și cantitatea de substanță extrase în bateria de n percolatoare (t); E = volumul extractului obținut în bateria de n percolatoare (m³); y = diluție:

$$y = \frac{u}{G} \qquad a = G_y$$

$$E = an$$

$$u = GK$$

În sistemele solid-lichid substanțele cu solubilitate nelimitată se repartizează cantitativ între faza solidă și lichidă proporțional cu volumele extractului circular și de imbibiție. Coeficientul de repartiție a substanțelor între faze η se poate exprima prin raportul volumelor soluției extractive circulante și de imbibiție:

$$\eta = \frac{a}{u} = \frac{G_y S}{GK} = \frac{y}{k}$$

Pentru extracte lichide 1 :1, valoarea lui $y = 1$, deci :

$$\eta = \frac{1}{k}$$

De aici rezultă că imbibiția materiei prime și diluția pot fi exprimate prin η. Ținînd cont de aceasta s-a stabilit dependența între cantitatea de substanță extrasă S, numărul de percolatoare în baterie n și coeficientul de repartiție al substanțelor η. Coeficienții de imbibiție uzuali în industria farmaceutică sînt $K = 1$; 1,5; 2 ; 2,5 ; 3 — în care caz valorile lui η sînt respectiv 1 ; 0,66 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,33. Smigelschi și colab. prezintă modelul matematic al procesului de extracție care a fost testat prin simularea funcționării unui extractor industrial cu contact multiplu în contracurent. Modelul elaborat permite calculul simultan al procesului de extracție atît pentru substanțele solubile utile, cît și pentru cele neutile, posibil a fi solubilizate concomitent. Shehopilov a demonstrat posibilitatea obținerii unui randament de extracție de 91,3% prin aplicarea unui cîmp de ultrasunete cu intensitate de 2,3 W/cm³, timp de 35 min, la temperatura de 35°C. Rafarov propune un model matematic pentru optimizarea extracției principiilor active din plante medicinale într-un cîmp electromagnetic, timpul de operare fiind cuprins între 5 și 2,5 min.

— *Aparatura de extracție* utilizată pentru extracția plantelor se deosebește după procedeul aplicat. Astfel, pentru prepararea soluțiilor extractive prin macerare, infuzare sau decocție se folosesc vase din sticlă termorezistentă, porțelan sau tablă emailată cu capac. În industrie se folosesc vase de extracție prevăzute cu diferite dispozitive de agitare (arbori cu palete, ancoră) care facilitează reînnoirea suprafeței de contact, percolatoare de capacități diferite, unitare sau asamblate în baterii care să permită realizarea diverselor moduri de extracție (fig. 3—8) și extractoare care permit extracția în contracurent în circuite orizontal, vertical, circular, sau helicoidal cum sînt aparatele de tip Smet, Canary, Kenedy, Bonotto, Hildebrandt, Bollmann, Berge. Aceste aparate de mare productivitate sînt folosite în special la prepararea unor substanțe pure ca morfină, glicozide cardiotonice, sparteină etc., în industria alimentară sau în alte domenii.

Întrebuințări

E.v. preparate în scop alimentar, din diferite fructe, legume sau plante aromatice, sînt folosite pentru prepararea diferitelor produse dietetice, gemuri, siropuri, produse de cofetărie, băuturi (vermut, băuturi alcoolice aromatizate) etc. În industria pielăriei se folosesc **e.v.** preparate din diverse plante ce conțin tanin, iar în industria de biosinteze **e.v.** de porumb ca adaus în mediile de cultură. În terapeutică se folosesc numeroase substanțe naturale pure preparate din **e.v.**, precum și **e.v.** farmaceutice. Acțiunea lor este dependentă de structura substanței pure sau conținutul în principii active ale **e.v.**

Bibl. : Vigneron, M., *Fractionnements par solvents*, Ed. Vigot Frères, pag. 11—51, 1954; Academia R.P.R., *Dicționar Enciclopedic Român*, Ed. Politică, vol. II, 1964 ; Țițeica, R., *Dicționar Politehnic*, Ed. Tehnică, 1967 ; Rădulet, R., *Lexiconul Tehnic Român*, Ed. Tehnică, vol. 7, 437, 1968 ; Ionescu Stoian, St., Savopol, E., *Extracte farmaceutice vegetale*, Ed. Medicală, 1977 ; Smigelschi, O., *Revista de chimie 32*, (2), 150, 1981 ; Muraviev, Y. A., *Farmația* (Moskva), *31* (1), 19 1982; Pușkov, I., *Farmația* (Moskva) *33*, (6), 9, 1984.

EXTRACȚIA CU SOLVENȚI A CĂRBUNILOR, operație, de solvire fizică a compușilor din cărbune precum și interacțiunea chimică dintre solvent și cărbune. Extracția cărbunilor se poate realiza printr-o singură prelucrare cu solvent sau prin prelucrări repetate, în porțiuni mai mici, extractul îndepărtîndu-se. Extracția printr-o singură prelucrare este cea mai folosită formă ; în acest caz circulația solventului printre particulele de cărbune este îmbunătățită prin amestecare, agitare etc. Există patru tipuri principale de extracție, și anume :

— extracție *nespecifică*, efectuată la temperatură mai mică de 100°C,

— extracție *specifică*, efectuată la temperatură mai mică de 200°C,

— extracție *nedistructivă*, prin care nu se produc importante modificări chimice, cînd se lucrează la temperaturi de 200... ...300°C,

— extracție *distructivă*, prin care se produc considerabile modificări chimice, lucrîndu-se la temperaturi de cca 400°C. Solvenții utilizați la extracția cărbunilor se clasifică, după eficiența lor, în trei clase : A. solvenți alifatici sau aromatici, cu eficiență mică, cu temperatura de fierbere scăzută (cloroform, benzen, acetonă), B. solvenți cu eficacitate mare, cu temperatură nu prea mare de fierbere, care posedă de obicei caracter polar (compuși alifatici conținînd una sau mai multe grupe aminice primare, compuși aromatici cu catene laterale conținînd grupe aminice primare, compuși aromatici cu oxigen — fenol —, heterocicli cu azot —pirol, piridină—), C. solvenți grei, cu punct de fierbere ridicat, care produc de obicei o distrugere parțială a structurii cărbunelui (antracen, fenantren etc.). Trebuie precizat că oricare ar fi solventul, el extrage nu numai materiale preexistente ci are și o acțiune mai mică sau mai mare asupra masei cărbunoase. La unii solvenți însă, această acțiune este deosebit de puternică, dînd reacții chimice cu cărbunele. Deosebirile esențiale, de eficacitate ale solvenților, constau în capacitatea de a învinge forța diferitelor categorii de legături din sistemul substanței cărbunoase. Astfel, solvenții slabi învinge numai legăturile de adsorbție, și pe acestea doar parțial, iar cei eficienți dispersează agregatele particulelor de cărbune ; dezagregarea ulterioară constă în distrugerea pur chimică a moleculelor, care se produce numai cu participarea factorului termic. Din această ultimă grupă fac parte piridina și chinolina care acționează ca solvenți cu proprietăți bazice, fenolii care acționează ca acizi slabi, tetralina care la temperaturi de peste 260°C are influență hidrogenantă, tetrahidrofuranul, acidul și alcoolul izoanilinic, uleiul antracenic și dioxanul care provoacă o gudronificare a cărbunelui, ale cărui produse trec în extract. Atît randamentul cît și natura produselor obținute la extracție depind de natura solventului, compoziția cărbunelui și condițiile de lucru (temperatură, presiune, durată de lucru, granulația cărbunelui etc.). În general, un bun solvent pentru cărbune conține un atom de azot sau de oxigen posedînd și o pereche de electroni neparticipanți care conferă substanțelor respective posibilitatea de a forma complecși solubili prin formarea unei legături de hidrogen (se comportă ca o bază Lewis) cu centrii acizi prezenți în cărbune. Efectul perechii de electroni poate fi mult diminuat de : legăturile de hidrogen rezultate la amestecarea cu lichide polare, participarea perechii de electroni la rezonanța moleculelor nucleare (de exemplu în cazul anilinei și pirolului în contrast cu benzilamina și piridina), prezența grupelor alchil (cazul aminelor secundare alifatice mai puțin eficiente decît aminele primare alifatice sau aromatice). Din această categorie de solvenți compușii cu azot sînt mai eficienți decît compușii corespunzători cu oxigen. O altă categorie de solvenți cu eficacitate mare o constituie compușii cu mai multe nuclee aromatice condensate. În această clasă de solvenți randamentul obținut la extracția huilelor se corelează cu temperatura de fierbere a solventului ajungînd maxim la fenantren ($T_f = 340$°C), care dizolvă 90% din cărbune. Uleiul de antracen prezintă eficacitate mai mare pentru huile, în timp ce pentru antraciți și pentru cărbuni bruni este mai puțin eficient. β-naftolul este eficace pentru huile și ineficace pentru cărbuni bruni, spre deosebire de α-naftol care în cazul cărbunilor bruni solubilizează peste 60 % din masa de cărbune. Solvenții nespecifici (benzenul, cloroformul, acetona, chiar amestecul benzen-alcool) extrag de obicei materiale primare, randamentele fiind în mare măsură influențate de natura cărbunelui, de durata extracției și de izolația termică, dar nedepășind 10% din masa de cărbune.

Natura cărbunelui are o influență complexă asupra randamentelor de extracție atît prin tipul cărbunelui cît și prin gradul de carbonificare. S-a constatat că nu există o dependență directă a randamentului de extracție nici de natura solventului, nici de tipul cărbunelui, nici de compoziția petrografică a acestuia și nici de gradul de carbonificare, datorită interacțiunii complexe cărbune-solvent. Totuși, în urma numeroaselor experiențe efectuate în întreaga lume cu o gamă variată de solvenți pe mai toate tipurile de cărbuni cunoscuți, se pot afirma cu certitudine următoarele:

— Solvenții nespecifici au eficacitate bună pentru turbe și cărbuni bruni, pentru huilele inferioare sînt mai puțin eficienți, pentru ca dincolo de huilele de gaz, odată cu creșterea gradului de carbonificare, să devină practic ineficienți.

— Solvenții nespecifici la temperaturi ridicate, solvenții specifici și solvenții grei dau un maxim al randamentului de extracție în domeniul huilelor aglutinante (huile grase), de exemplu piridina la temperatura de fierbere extrage 20—22% din huilele flambante, 30—33% din huilele grase și numai 1—2% din antraciți.

— Diferențele de randament de extracție ale tipurilor de solvenți sînt cu atît mai mari cu cît se înaintează pe scara de carbonificare (la cărbuni bruni valorile randamentelor de extracție cu diferiți solvenți sînt apropiate).

— Solvenții de tip aminic au o comportare diferită față de cărbuni, și anume: randamentele de extracție cu etilendiamină scad uniform cu creșterea gradului de carbonificare, randamentele de extracție cu aminele aromatice prezintă un maxim în zona huilelor aglutinante (la fel ca piridina), randamentele de extracție cu amine mixte variază atît cu rangul cărbunelui cît și cu structura aminei, structura alifatică favorizînd extracția cărbunilor inferiori, iar structura aromatică favorizînd extracția huilelor.

— Principalele grupe macerate din structura cărbunelui dau randamente de extracție diferite, după cum urmează: exinitul este cel mai solubil, vitrinitul are o solubilitate medie, iar inertinitul este aproape insolubil. Astfel, benzenul la temperatura de fierbere dizolvă exinitul și nu afectează practic vitrinitul și inertinitul, în timp ce același solvent la temperaturi mari de fierbere (sub presiune) dizolvă exinitul și unele produse de termoliză ale vitrinitului lăsînd practic neafectat inertinitul. La extracția cu piridină se înregistrează următoarele randamente: față de exinit 95%, față de vitrinit 19,4% și față de inertinit 1%. În general solubilitatea vitrinitului scade odată cu creșterea gradului de carbonificare. Granulația cărbunelui influențează în mod diferențiat randamentele de extracție, în funcție de rangul cărbunelui și de natura solventului. În general, pentru cărbunii bruni nu se sesizează o dependență de granulație a randamentului de extracție, pentru huilele neaglutinante dependența de granulație este mică, în timp ce la huilele aglutinante dependența de granulație este simțitoare. Astfel, solvenții specifici de eficacitate medie extrag cu atît mai mult cu cît granulația este mai mică. La solubilizarea cu tricloroetilenă s-a constatat că adîncimea de pătrundere a solventului în cărbune este de 0,5 microni, înregistrîndu-se o creștere de 10 ori a randamentului de extracție atunci cînd s-a măcinat cărbunele la dimensiuni submicronice față de extracția cărbunelui cu dimensiuni de ordinul milimetrilor. Solvenții de mare eficacitate dau randamente de extracție care depind mai puțin de granulație, deoarece acești solvenți rup legăturile dintre unitățile structurale ale cărbunelui, realizînd ei înșiși o dezintegrare pe cale chimică a cărbunelui, astfel încît se creează căi suplimentare de acces a solventului la unitățile structurale ale cărbunelui. Temperatura de lucru influențează randamentele de extracție în sensul creșterii acestora odată cu creșterea ei, existînd și în acest caz o diferențiere în funcție de natura solventului. În cazul utilizării solvenților nespecifici influența temperaturii este cea mai mare: astfel, benzenul extrage de 2—3 ori mai mult la 250—270°C decît la 80°C din cărbunii bruni și din huilele neaglutinante și de 30—50 ori mai mult din huilele aglutinante. Din clasa solvenților specifici, la utilizarea piridinei se observă pentru cărbunii cu un raport C/H = 17 un randament de extracție foarte bun chiar la temperatura normală de fierbere, pentru cărbunii cu un raport C/H = 17—20 ridicarea temperaturii duce la o creștere sensibilă a randamentului de extracție, iar la cărbunii cu raport C/H = 21, deși la temperatura de 180°C nu se extrage nimic, la creșterea temperaturii pînă la 350—400°C se obțin cantități considerabile de extract. Deci fiecărei trepte de carbonificare îi corespunde o temperatură optimă de extracție. În cazul utilizării solvenților grei, temperatura influențează sensibil randamentul de extracție; la utilizarea uleiului de antracen randamentul crește de trei ori, de la temperatura de 200°C la temperatura de 300°C. Creșterea randamentelor de extracție odată cu creșterea temperaturii de lucru se datorează în special unor importante modificări chimice în substanța cărbunoasă, în sensul slăbirii legăturilor dintre moleculele sale, deoarece cu cît temperatura este mai mare cu atît este mai capabilă să slăbească legăturile mai rezistente, începînd cu cele de adsorbție și terminînd cu cele intermoleculare. Creșterea presiunii de extracție favorizează obținerea unor randamente mai mari, pe de o parte deoarece în această situație are loc creșterea temperaturii de fierbere a solventului a cărei influență a fost deja arătată, și pe de altă parte prin efectul direct al presiunii asupra masei cărbunoase. Astfel la presiuni de circa 500 at vitrinitul se înmoaie formînd o masă viscoasă asemănătoare smoalei care se poate dizolva pînă la 96% în amestecuri de tetralină și cresol. Este interesant de remarcat că acest fenomen este mai pregnant în cazul huilelor aglutinante, cu un maxim la huilele grase, deci este legat și de capacitatea de înmuiere preexistentă a cărbunelui. Durata procesului de extracție influențează diferit randamentele de extracție în funcție de tipul solventului, de gradul de carbonificare a cărbunelui, de contactul dintre solvent și cărbune și de temperatura la care se lucrează. La solvenții nespecifici dependența de timp este mai sensibilă, în sensul creșterii randamentelor de extracție odată cu creșterea timpului de lucru față de solvenții specifici la care influența timpului este foarte mică. Pentru gradele de carbonificare inferioare influența timpului de extracție este foarte ștearsă, în timp ce la huile de rang mediu și ridicat creșterea duratei de extracție duce la creșterea randamentelor în extract. Dacă se face extracția în aparat de tip Soxhlet, deci fără agitarea cărbunelui, timpul de extracție poate influența randamentul de extracție, în timp ce la extracția într-un tub cu amestecarea (agitarea) cărbunelui cu solventul, datorită extragerii mai rapide în prima etapă, influența timpului de lucru devine neglijabilă. La temperaturi joase, cînd extracția se produce treptat, creșterea duratei de lucru favorizează creșterea randamentelor de extracție. La temperaturi mai înalte se obține o cantitate de extract mai mare în prima perioadă de extracție și deci influența timpului asupra cantității totale de extract este mai mică; aceasta se explică și prin faptul că la temperaturi mărite se micșorează viscozitatea soluției și se ușurează circulația între masa de cărbune și mediul înconjurător. La temperaturi aflate în apropierea temperaturii de descompunere a cărbunelui și mai sus de aceasta mărirea duratei de extracție micșorează randamentul de extracție. Durata de extracție influențează și compoziția extractului, astfel încît pe măsura creșterii timpului crește cantitatea de substanțe cu masă moleculară mai mare, greu fuzibile. Prezența umidității în instalația de extracție sau în solvent micșorează în general randamentul de extracție, cu excepția β-naftolului, cînd o mică cantitate de apă duce la creșterea randamentului de extracție. La solvenții nemiscibili cu apa prezența acesteia nu influențează procesul de extracție, în timp ce pentru solvenții aminici absența apei este o condiție obligatorie. Prezența oxigenului atmosferic în instalația de extracție duce la scăderea randamentelor de extracție, în timp ce, dacă se lucrează în atmosferă de dioxid de carbon sau de hidrogen, se înregistrează o creștere a randamentelor de extracție. Pretratamentul cărbunelui poate influența

randamentele de extracție în mod diferit. Oxidarea prealabilă a cărbunelui cu aer la temperatura obișnuită sau la temperatură ușor ridicată (100°C) duce la o ușoară scădere a randamentului de extracție. Dacă însă oxidarea are loc la temperaturi mai ridicate are loc o scădere substanțială a randamentului: o huilă de cocs grasă (84,4% C^{mo}), oxidată cu aer în prezența fenantrenului la temperatura de fierbere, dă apoi un randament de extracție de numai 30 %, față de 95 % în cazul extracției fără oxidare prealabilă. Tratamentul termic prealabil în atmosferă inertă duce la creșterea randamentului de extracție în solvenți nespecifici, creșterea fiind mai accentuată la huilele aglutinante. În acest caz, solubilitatea atinge o valoare maximă la o temperatură specifică fiecărui cărbune, și anume cu cca 20°C sub temperatura de descompunere a cărbunelui. Fenomenul s-a constatat în special la extracția cu alcool-benzen și la cea cu cloroform, pentru care s-a găsit chiar o dependență directă între indicele de umflare a cărbunelui și cantitatea de extract în cloroform la temperatura specifică. Studiile de separare și caracterizare a extractelor cărbunilor în diferiți solvenți au dus la rezultate foarte variate, în funcție de natura cărbunilor, de solvenții utilizați și de schema de separare. Printre cele mai complete și mai concludente rezultate se situează cele obținute de Wheeler și colaboratorii săi. Ei au efectuat solubilizarea cărbunilor cu piridină și separarea în continuare cu diverși solvenți a unor fracții existente în extract în vederea caracterizării extractului. Separarea s-a făcut în toate cazurile în aparat de tip Soxhlet etanșat, la temperatura de fierbere normală pentru fiecare solvent și într-o atmosferă ușor îmbogățită în hidrogen, pentru a preîntîmpina oxidarea. Schema de separare este prezentată în figura 1. După cum se poate observa, s-au obținut 6 fracții, numite α, β, γ_1, γ_2, γ_3 și γ_4. Aceste fracții au fost analizate prin metodele obișnuite utilizate în chimia organică (spectroscopie de absorbție în I.R., spectroscopie de absorbție de masă, rezonanță magnetică nucleară etc.), obținîndu-se astfel informații privind compoziția chimică de bază a acestor fracții, deci a extractelor din cărbune.

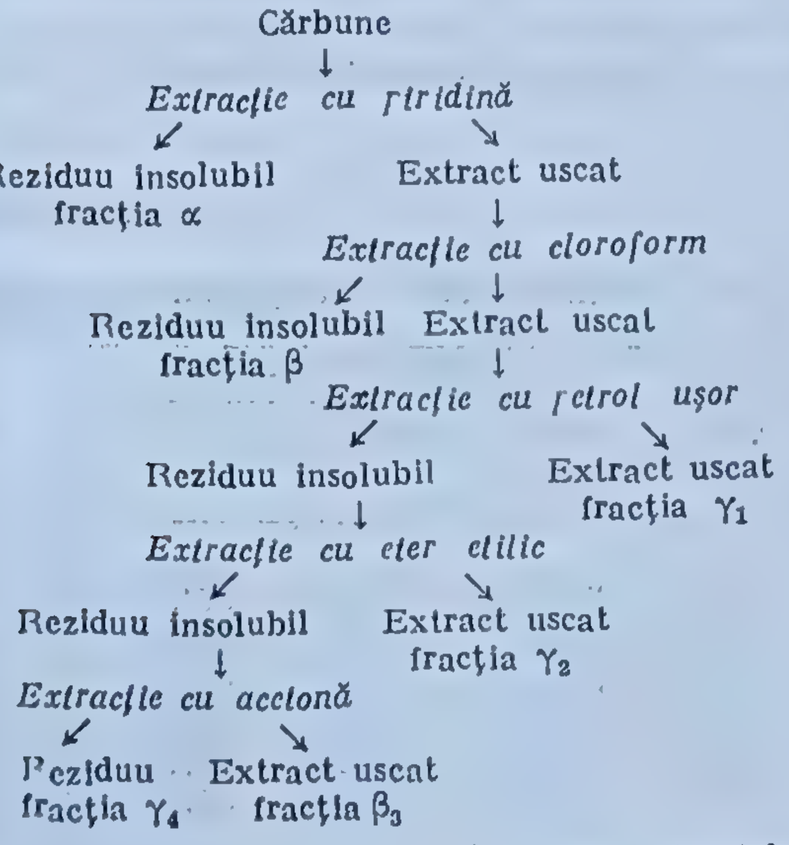


Fig. 1. Schema de extracție și separare a extractelor.

S-a constatat astfel că în fracția γ_1 sînt prezente majoritar hidrocarburi, în fracția γ_2 se găsesc în special rășini, iar în fracțiile γ_3 și γ_4 se găsesc rezine și rezene. Fracția β este formată de uleiuri dispersate în urma acțiunii depolimerizante a piridinei iar fracția α este formată de cărbune dispersat cu unități structurale asemănătoare cu cele din fracția β, dar fără a fi depolimerizate. Extractul cu piridină și cloroform (deci fracțiile γ) este un amestec de produse cu masă moleculară cuprinsă între 400 și 500. Hidrocarburile din fracția γ_1 sînt amestecuri de parafine, naftene și terpene, iar în compoziția rezinelor se înregistrează o variație a carbonului de la 80 % pînă la 89% și a hidrogenului de la 10% pînă la 8%. Pornind tot de la extracția cu piridină a cărbunelui s-a făcut o analiză a extractului, dar urmînd schema de solventare (separare) din fig. 2. Astfel, fracția solubilă în piridină, insolubilă în hexan, insolubilă în acetonă dar solubilă în benzen și solubilă în metanol a fost apoi separată prin cromatografie pe o coloană cu silicagel în 10 fracții notate de la 1 la 10. Dintre acestea primele șase au fost mai puțin studiate iar fracțiile 7 la 10 au fost analizate îndeaproape constatîndu-se următoarele:

— fracția 7 a fost moale și de culoare maron. Stînd cu o soluție de piridină în raport 1:1 la temperatura camerei, timp de 3—5 min., s-au depus în soluție un număr foarte mare de cristale. După filtrare și recristalizare cu toluen se obține un compus A. Din datele obținute în urma analizelor de UV, IR, ^{1}H-R.M.N. și spectroscopie de masă a rezultat că acesta este un amestec de hidrocarburi ale căror caracteristici sînt prezentate în tabelul 1.

— fracția 8 are aspectul similar cu cel al fracției 7. A fost dizolvată în toluen fierbinte și porțiunea insolubilă a fost filtrată. Lăsînd partea solubilă la temperatura camerei timp de peste 2 săptămîni apare un precipitat care în urma recristalizării cu benzen rece se prezintă ca o pudră albă, compusul notîndu-se cu B. Acesta pare a fi un amestec de două substanțe cu mase moleculare de 306 și 320 care prezintă grupări de tip eteric (C—O—C). Și pentru acest compus datele caracteristice sînt prezentate în tabelul 1.

— fracția 9 are aspectul gudronului și este un solid moale la temperatura camerei. Fracția a fost dizolvată în piridină fierbinte iar după răcire și sedimentare s-a separat o substanță albă fluorescentă, dar cantitatea a fost prea mică pentru a fi analizată.

— fracția 10 cu aspect similar gudronului are o culoare galben-brun. Concentrînd această fracție s-a depus un precipitat galben-maron care a fost apoi recristalizat cu toluen, obținîndu-se o substanță cristalină de culoare gri argintie, cu aspect lamelar, numită compus C. Acest compus este de asemeni o hidrocarbură ce pare să conțină un nucleu de 1,2,5,6-dibenz-antracen, fiind de fapt format din două substanțe cu mase moleculare 292 și 306. Compusul poate fi identificat și cu un amestec de di- și trimetil-1,2,5,6-dibenz--antracen, caracteristicile sale fiind de asemeni prezentate în tabelul 1.

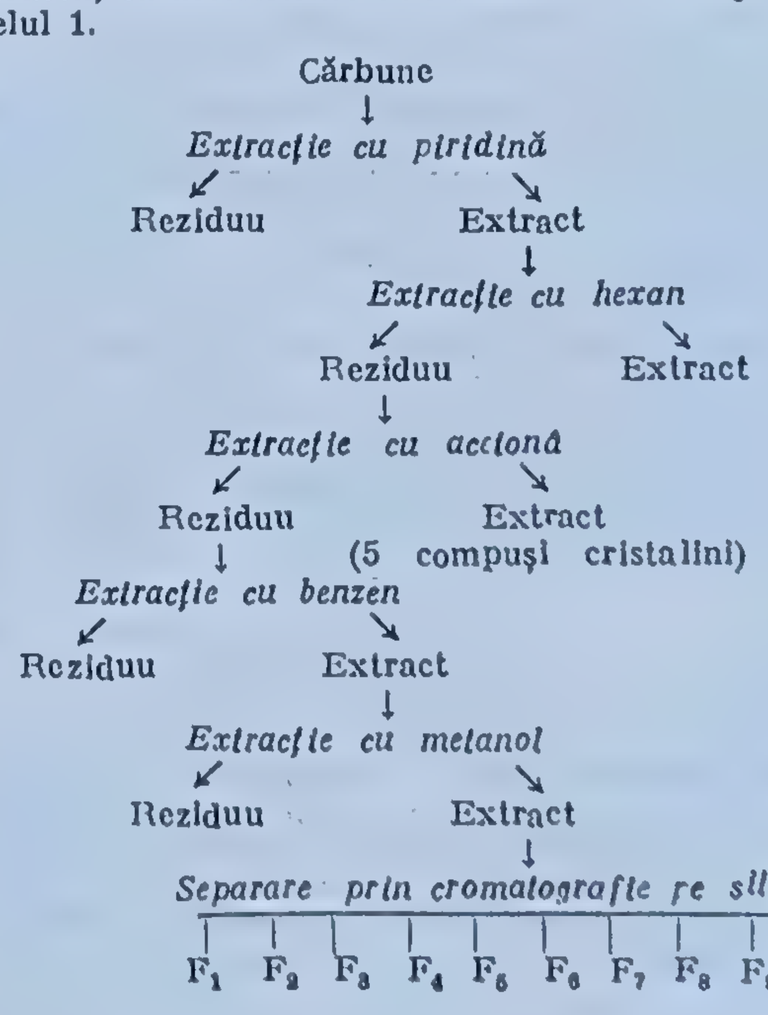


Fig. 2. Schema de separare a extractelor piridinice prin solubilizări succesive în hexan, acetonă, benzen și metanol.

Tabelul 1

Caracteristicile unor compuși separați din extractul piridinic al cărbunelui

Compus	Analiză elementară C	H	N	Diferență	Culoarea	Masa moleculară	Formula
A	93,7	6,2	—	0,1	gri	368 358	$C_{29}H_{20}$ $C_{28}H_{22}$
B	90,0	4,8	—	5,2	gri-alb	320 306	$C_{21}H_{16}O$ $C_{23}H_{14}O$
C	94,1	5,8	—	0,1	gri-argintiu	306 292	$C_{21}H_{18}$ $C_{23}H_{16}$

Compușii separați și analizați fac parte din clasa aromatică, a căror structură poate fi asimilată cu unitățile fundamentale ale structurii cărbunelui. Aceasta confirmă prezența în cărbuni a punților metilenice ori a structurilor metilenice aciclice (ca în compusul A) precum și prezența oxigenului în structuri eterice sau heterociclice (ca în compusul B). Extracția cărbunilor cu solvenți organici constituie atît o metodă de analiză a structurii cărbunelui cît și o treaptă de bază în diferite procedee de prelucrare a cărbunelui, din extractele obținute fabricîndu-se o serie de produse utile cu valoare comercială ridicată ca: ceară montana, combustibili lichizi cu conținut ridicat de aromate, diferite uleiuri, emailuri folosite în industria electrotehnică, inhibitori de coroziune, adaosuri ameliorante pentru șarjele de cocsificare, lianți și cocsuri cu capacitate ridicată de grafitare, etc. Principalele zăcăminte de cărbuni bruni din R. S. România au fost cercetate în vederea posibilității extracției de ceară montana. Extracția s-a efectuat cu amestec de benzen-metanol în raport 1:1. În tabelul 2 sînt prezentate principalele caracteristici chimico-tehnice ale cărbunilor, iar în tabelul 3 cantitățile de extract obținute, pentru trei granulații diferite ale cărbunilor.

la cărbunii de Șorecani mai bogați în rășini și bitumene). Dintre cărbunii analizați cei mai susceptibili de a constitui o sursă de ceară montana sînt cei de la Șorecani, care însă se găsesc în cantitate mai mică, și cei de la Livezile, zăcămînt de perspectivă. Așa cum s-a mai precizat, există o corelație directă între cantitatea de extract în cloroform și capacitatea de aglutinare, ceea ce a dus la ideea separării fazei plastice și analizării acesteia. În acest sens au fost supuși extracției cu cloroform 4 cărbuni românești ale căror caracteristici sînt prezentate în tabelul 4. Pentru obținerea fazei plastice exudate cărbunii au fost tratați termic în absența aerului, la diferite temperaturi, răciți brusc și supuși extracției cu cloroform; rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 5. Pentru a vedea modificările chimico-structurale suferite de faza plastică pe măsura creșterii temperaturii, s-au supus analizei ^{1}H-R.M.N. extractele obținute la cîteva temperaturi specifice, și anume la începutul formării fazei plastice, în momentul cînd faza plastică a fost maximă și către finalul distrugerii sale, rezultatele fiind prezentate în tabelul 6.

Tabelul 2

Caracteristicile zăcămintelor de cărbuni bruni supuși extracției cu benzen-metanol, la temperatura de fierbere

Zăcămîntul	Rang	Analiza tehnică W^a %	A^{anh} %	V^{mc} %	Analiza elementară C^{mc} %	H^{mc} %	$(O+N+S)^{mc}$ %	Acizi humici %
Huedin	T	18,6	7,3	62,4	60,25	7,71	32,04	49,20
Rovinari	CBP	12,5	39,16	56,16	62,91	5,84	31,25	36,15
Căpeni	CBP	14,7	19,8	51,0	66,83	5,68	27,50	46,38
Prunișor	CBP	10,5	38,4	48,8	66,32	5,79	27,89	35,10
Schitu Golești	CBL	14,9	30,2	48,5	67,91	5,51	26,58	32,10
Livezile	CBL	9,8	34,1	49,0	67,24	5,63	27,13	30,04
Șorecani	CBB	3,3	35,1	46,6	70,05	5,60	24,35	3,25

Analizînd rezultatele obținute se constată că acestea se încadrează în limitele obținute de obicei pentru extracțiile cu solvenți nespecifici. Influența granulației este de asemenea mică, de aceea se consideră că în cazul aplicării industriale a procesului este recomandabilă utilizarea granulației de 0—3 mm, deoarece în acest caz filtrarea soluției de extract va fi mult ușurată. Randamentele de extracție nu variază în funcție de gradul de carbonificare, ci de compoziția petrografică (cantitatea cea mai mare de extract se înregistrează

Din corelarea acestor rezultate se trag următoarele concluzii: bitumul inițial, extractibil cu cloroform, se distruge în timpul încălzirii în absența aerului ajungînd să tindă spre zero la temperatura de 320°C. La cărbuni cu însușiri de plastifiere, la temperaturi mai mari de 330—340°C apare un alt tip de material extractibil, a cărui cantitate crește, obținîndu-se un maxim între 350—370°C, la temperaturi cu atît mai ridicate cu cît gradul de carbonificare a cărbunelui de proveniență este mai avansat. Exudatul de acest tip, corespunzător fazei

Tabelul 3

Randamente de extracţie (%) în benzen-metanol

Granulaţia, mm / Zăcămîntul	0—0,2	0—1	0—3
Huedin	3,25	3,16	3,03
Rovinari	3,48	2,28	2,18
Căpeni	3,82	3,74	3,54
Prunişor	2,54	2,40	2,28
Schitu Goleşti	3,35	3,24	3,10
Livezile	3,95	3,31	3,62
Şorecani	6,35	6,20	6,14

Tabelul 6

Distribuţia tipurilor de hidrogen legat de carbon în faza plastică exudată, obţinută din cărbuni de Rovinari, Petrila, Lupeni şi Anina

Cărbune	Temperatura de pirogenare, °C	H în $-CH_3$	H în $-CH_2-$	H în $-CH_2$ şi $-CH_2-$	H în aromatic
		%	%	%	%
Rovinari	270	84	16	100	—
Petrila	355	67	22	89	11
Petrila	390	50	28	78	22
Lupeni	340	43	34	77	23
Lupeni	360	42	32,5	74,5	22,5
Lupeni	395	42	29	71	29
Anina	380	39,5	32	71,5	28,5
Anina	420	30,5	31,5	62	38

Tabelul 4

Caracteristicile chimico-tehnice ale cărbunilor de Rovinari, Petrila, Lupeni şi Anina

Cărbune	Rang	Analiza tehnică			Sulf	Analiza elementară			
		W^a, %	A^{anh}, %	V^{mc}, %	S_t^a, %	C^{mc}, %	H^{mc}, %	N^{mc}, %	O^{mc}, %
Rovinari	CB	11,5	37,6	56,5	2,42	62,91	5,84	1,92	29,15
Petrila	HF	2,3	9,2	42,2	2,26	76,50	5,06	1,57	16,36
Lupeni	HG	2,2	8,7	40,4	2,16	80,95	5,34	1,49	12,21
Anina	HGr—C	2,2	7,6	28,2	1,01	83,75	5,05	1,14	9,56

Tabelul 5

Randamentele de extracţie în cloroform pentru cărbunii bruţi şi pirogenaţi la diferite temperaturi

Temperatura °C	Rovinari	Petrila	Lupeni	Anina
20	3,6	1,4	1,6	1,75
260	3,8	1,6	1,7	1,9
270	3,6	1,35	1,5	1,65
280	3,4	1,25	1,3	1,45
290	2,6	0,9	1,1	1,2
300	2,2	0,75	0,9	1,0
310	1,0	0,6	0,8	0,85
320	—	0,55	0,7	0,8
330	—	—	—	—
340	—	2,0	2,7	0,8
350	—	4,6	5,4	2,4
355	—	5,0	6,1	3,0
360	—	4,6	7,0	3,9
370	—	3,17	5,4	5,15
380	—	1,7	2,7	6,0
390	—	1,17	2,0	5,0
400	—	1,0	1,8	3,7
410	—	—	—	2,8
420	—	—	—	2,2

plastice, se distruge la temperaturi de 400—430°C, cu atît mai ridicate cu cît cărbunele este mai carbonificat. Faza plastică a cărbunilor are caracteristici diferite pentru fiecare tip de cărbune, constatîndu-se următoarele :

— hidrogenul alifatic legat de carbon în grupe metil descreşte pe măsura creşterii gradului de carbonificare, în timp ce hidrogenul legat de carbon în grupe metilen are o valoare ceva mai mare pentru huilele cu însuşiri medii şi bune de aglutinare şi mai mică pentru cele slab aglutinante sau pentru cărbunele brun lipsit complet de capacitate de aglutinare. Totalul hidrogenului alifatic descreşte continuu cu creşterea gradului de carbonificare şi cu creşterea temperaturii.

— hidrogenul legat de carbonul aromatic creşte cu creşterea gradului de carbonificare a cărbunelui, iar pentru acelaşi cărbune are o valoare mai mică la maximul fazei plastice decît la începutul formării ei, pentru ca spre finalul existenţei fazei plastice să crească considerabil. Aceasta indică o aromatizare a fazei plastice a aceluiaşi cărbune, prin eliminarea grupelor marginale de tip alchil. În plus, calitatea cocsului nu este condiţionată numai de exudarea unei mari cantităţi de fază plastică, aşa cum este cazul cărbunilor de Lupeni faţă de cei de Anina, ci şi de structura aromatică a acesteia şi de capacitatea ei de aromatizare ulterioară odată cu creşterea temperaturii. Se scoate în evidenţă faptul că faza plastică are o structură similară cu aceea a cărbunilor din care provine, diferenţele constînd doar în ceea ce priveşte gradul de polimerizare. Astfel extracţia cu solvenţi (în particular cu cloroform) a cărbunilor pretrataţi termic poate fi o metodă valoroasă de caracterizare a însuşirilor de plastifiere a cărbunilor.

EXTRACŢIE LICHID-LICHID, operaţie unitară de separare a componenţilor unor amestecuri lichide omogene, bazată pe diferenţa de solubilitate a acestor componenţi în unul sau mai mulţi dizolvanţi adăogaţi. Domeniile principale de aplicare a **e.l.-l.** sînt :

— obţinerea (recuperarea) unui compus valoros dintr-un amestec ;

— purificarea unor substanţe, prin una sau mai multe trepte de **e.l.-l.**

— **e.** unui component contaminant (poluant) dintr-o fază lichidă care-l conţine dizolvat.

Ca exemple de aplicare industrială a **e.l.-l.** se citează :

— procedeul Edeleanu de **e.l.-l.** a hidrocarburilor aromate din petrol, folosind dioxidul de sulf lichid, ca dizolvant. Este prima aplicație majoră a **e.l.-l.**;
— purificarea uleiurilor lubrifiante prin **e.l.-l.** a aromatelor cu fenol sau furfurol;
— obținerea concentratelor benzen-toluen-xilen (BTX) din amestecuri, prin **e.l.-l.** cu dietilen-g'icol, dimetilsulfoxid, *N*-metil-pirolidonă, *N*-formil morfolină, sulfolan (tetrahidrotiofen, 1,1-dioxid);
— desulfurarea țițeiurilor prin **e.l.-l.** cu soluții alcaline;
— separarea butadienei din fracția C_4 cu soluție apoasă cuproamoniacală;
— recuperarea hidrocarburilor din nisipuri sau șisturi prin **e.l.-l.** cu pentan;
— purificarea penicilinei și a altor antibiotice, prin **e.l.-l.**, de exemplu cu butil-acetat;
— **e.l.-l.** a fenolilor și cresolilor care contaminează apele industriale, cu solvenți organici;
— **e.l.-l.** a cobaltului, nichelului, cuprului, uraniului, plutoniului și a altor metale neferoase, din minereuri sau deșeuri industriale;
— purificarea prin **e.l.-l.** a unor substanțe alimentare.

Operația de separare prin **e.l.-l.** constă din trei faze principale:
— contactarea unui amestec lichid, format, de exemplu dintr-o substanță A în care se găsește dizolvat compusul B, cu un dizolvant S, în care B (solutul) este solubil și A, practic, insolubil. Amestecarea fazelor un timp determinat permite apropierea de echilibrul termodinamic (a cărei atingere ar cere, teoretic, o durată infinită a operației). Pentru calculul operației de **e.l.-l.** se adoptă, frecvent, ipoteza contactului ideal (cu atingerea echilibrului termodinamic) care corespunde unei trepte ideale de **e.l.-l.** (echivalentă talerului teoretic de la operația de distilare);
— separarea (decantarea) fazelor formate, pe baza diferenței de densitate. Cele două faze sînt: *extractul*, conținînd dizolvantul S în cvasitotalitate, o importantă cantitate de B și mici cantități de A, și *rafinatul*, care conține substanța A și mici cantități de B și dizolvant S. Separarea prin **e.l.-l.** este cu atît mai bună cu cît miscibilitatea reciprocă a substanțelor A și S este mai redusă, și cu cît substanța dizolvată B are, la echilibru, o concentrație mai mare în dizolvant decît în A;
— recuperarea solventului S, condiție esențială pentru o eficiență economică ridicată a operației de **e.l.-l.**

Schematic, în fig. 1.a este prezentată **e.l.-l.** a lui B din amestecul de A+B, cu dizolvantul S, în ipoteza că A și S sînt complet imiscibile. Structura obișnuită a unei instalații de **e.l.-l.** ține seamă, însă, că această ipoteză nu este verificată (fig. 1.b). Aparatul prevăzut cu agitare și decantorul constituie, împreună, o treaptă de extracție. Dacă decurge cu o singură treaptă de contact, operația se numește *extracție simplă cu contact unic*. Coloanele de separare figurate în diagrama 1.b servesc obținerii substanțelor A și B cît mai pure și recuperării într-o măsură cît mai mare a dizolvantului S, care se recirculă. Pierderile se completează cu cantități de dizolvant proaspăt. Alegerea dizolvantului se va face ținînd seama de următoarele caracteristici pe care acesta ar trebui să le întrunească:
— să fie nemiscibil sau numai parțial miscibil cu unii dintre constituenții amestecului de separat;
— să fie selectiv și să aibă o mare capacitate de **e.l.-l.** în faza de contactare;
— densitatea, viscozitatea și tensiunea sa superficială să permită o operație de decantare cît mai rapidă;
— să aibă temperatura de fierbere mult diferită de a substanței dizolvate extrase și să nu formeze cu aceasta amestecuri azeotrope, ceea ce ar îngreuna operațiile de obținere a substanței dizolvate B pure și recuperarea dizolvantului;
— să nu fie toxic, corosiv, inflamabil, exploziv;
— să fie ieftin, disponibil și economic de recuperat.

Substanțe dizolvante care să întrunească toate aceste calități sînt relativ puține, astfel că alegerea unui anumit dizolvant este de multe ori un compromis între cerințele tehnologice, economice și factorii de risc ai utilizării sale.

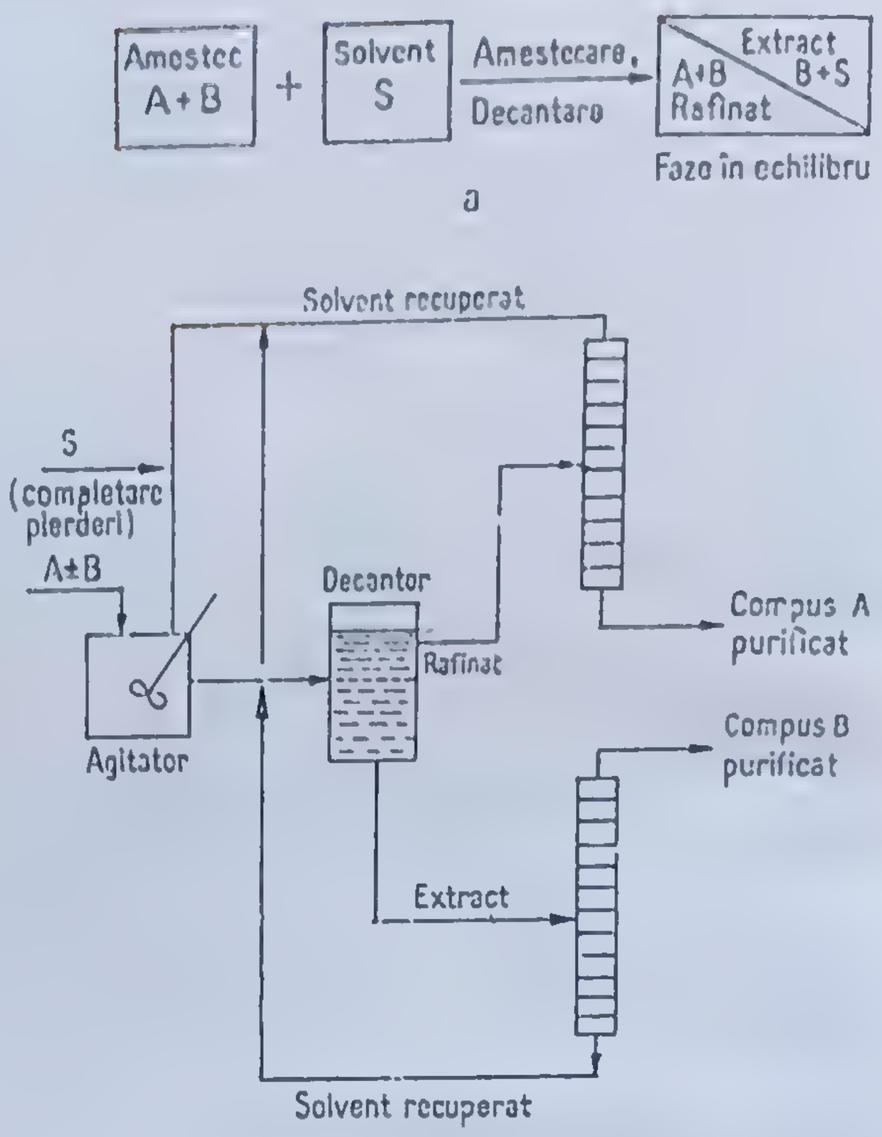


Fig. 1. Schema generală a operației de extracție:
a — treaptă de extracție a lui B din amestecul A + B, cu solventul S, imiscibil cu A; *b* — structura obișnuită a unei instalații de extracție simplă cu contact unic.

Ca și absorbția, **e.l.-l.** este o operație unitară de separare care presupune adăugarea, la amestecul de separat, a unei faze noi (solventul), recuperată ulterior în urma unei operații suplimentare de separare. Este un dezavantaj major al **e.l.-l.**, de exemplu, în raport cu distilarea și rectificarea. Printre avantajele sale, care o fac de preferat, ca procedeu de separare în multe situații practice, se citează:
— versatilitate mare, conferită de gama foarte largă de dizolvanți ce pot fi utilizați pentru separarea unui amestec dat;
— se înlătură restricțiile de presiune și, îndeosebi, de temperatură pe care le impun deseori absorbția și distilarea;
— condițiile blinde de operare fac ca **e.l.-l.** să fie aplicată pentru separarea substanțelor sensibile termic (medicamente, proteine etc.);
— vehicularea de lichide reduce considerabil volumul utilajelor;
— asocierea cu reacția chimică permite aplicarea **e.l.-l.** în recuperarea și purificarea multor substanțe utile.

E.l.-l. s-a dezvoltat, ca operație unitară aplicată industrial, îndeosebi în anii 1920—1930, mai întîi în petrochimie dar și în industrie chimică de sinteză fină, în industria medicamentelor etc. În ultimele decenii, ea este aplicată și în rafinarea radioizotopilor, în biotehnologie etc.

Echilibrul lichid-lichid se supune legii fazelor:

$$N = C + F + 2 \qquad (1)$$

unde N este numărul de grade de libertate (numărul variabilelor independente permis de sistem), C — numărul de constituenți, iar F — numărul de faze (în cazul **e.l.-l.**, $F = 2$).

Un sistem lichid-lichid bicomponent va prezenta, deci :

$$N = 2 - 2 + 2 = 2 \qquad (2)$$

grade de libertate. Fixînd, deci, doi dintre parametrii de stare (de exemplu presiunea și temperatura), rezultă al treilea (compoziția fazelor în echilibru termodinamic). În sistemele cu trei componenți :

$$N = 3 - 2 + 2 = 3 \qquad (3)$$

grade de libertate. Precizarea presiunii, temperaturii și a compoziției uneia dintre faze implică, deci, compoziția celeilalte faze. Reprezentarea grafică a echilibrului lichid-lichid în sisteme tricomponente se face, în mod obișnuit, folosind triunghiul lui Gibbs. Pentru o presiune și temperatură date, compoziția fazelor unui sistem tricomponent arată, de exemplu, ca în diagrama 2.a. Curba NRCEL delimitează domeniul de heterogenitate (sub grafic), de cel în care substanțele A, B, S sînt miscibile. Ea poartă numele de *izotermă de saturație* sau *curbă binodală*. Un amestec de compoziție corespunzătoare punctului M, situat în domeniul de heterogenitate, se separă spontan în două faze în echilibru : rafinatul (punctul R) și extractul (punctul E). Dreapta care unește punctele ce figurează compoziția fazelor în echilibru (dreapta RE) se numește *conodă* sau *dreaptă de legătură*. Cantitățile de extract și rafinat stau în raportul :

$$\frac{\text{masa de extract}}{\text{masa de rafinat}} = \frac{\text{lungimea segmentului MR}}{\text{lungimea segmentului ME}} \qquad (4)$$

Conodele nu sînt paralele nici între ele, nici cu vreo latură a triunghiului, iar limita regiunii în care coexistă două faze (punctul C, numit punct critic), nu coincide cu maximul curbei, ci este situat în zona de curbură minimă a acesteia. Cunoașterea echilibrului lichid-lichid, la o anumită temperatură și presiune, implică precizarea izotermei de saturație și a cîtorva conode, celelalte rezultînd prin interpolare grafică, prin folosirea curbei ajutătoare CQP din fig. 2.a. Adesea, diagramele includ numai curba binodală și curba ajutătoare. Sistemul heterogen A—B—S, ilustrat în fig. 2.a, este de tipul 3/1 (trei componenți cu o pereche de componenți nemiscibili sau parțial miscibili). Se cunosc sisteme cu două perechi de componenți nemiscibili (sisteme 3/2 ; fig. 2.b.c) și cu trei perechi de componenți imiscibili (sisteme 3/3 ; fig. 2.d.e). Există posibilitatea întrepătrunderii domeniilor de heterogenitate (fig. 2.c.e). Creșterea temperaturii restrînge, în general, domeniul de heterogenitate, chiar pînă la dispariția sa (substanțele A, B, S devin miscibile în orice proporție). Presiunea nu influențează echilibrul lichid-lichid decît dacă are valori foarte mari sau foarte mici. Trebuie avut în vedere ca presiunea sistemului să fie astfel încît fazele să fie total condensate, să nu existe pericolul apariției vaporilor.

Legea distribuției, stabilită de Nernst, exprimă proporționalitatea dintre concentrația în B a rafinatului și extractului :

$$y_B = K_B x_B \qquad (5)$$

cu y_B concentrația în substanță dizolvată a extractului, x_B — concentrația în B a rafinatului și K_B, *constanta de distribuție (repartiție)*. Relația lui Nernst, verificată îndeosebi la diluții mari, este similară legii lui Henry de la absorbția gazelor. Analog, pentru substanța A se poate scrie :

$$y_A = K_A x_A \qquad (6)$$

Raportul :

$$\beta = \frac{K_B}{K_A} = \frac{y_B x_A}{x_B y_A} \qquad (7)$$

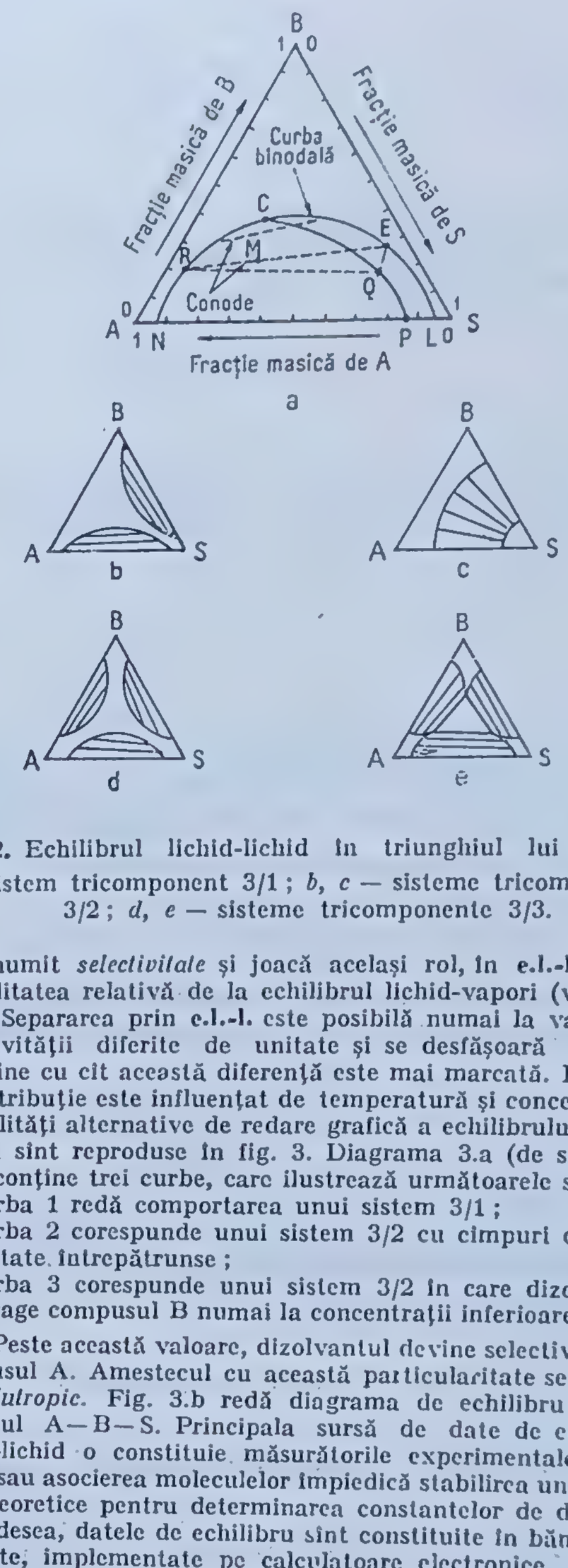


Fig. 2. Echilibrul lichid-lichid în triunghiul lui Gibbs : *a* — sistem tricomponent 3/1 ; *b*, *c* — sisteme tricomponente 3/2 ; *d*, *e* — sisteme tricomponente 3/3.

este numit *selectivitate* și joacă același rol, în **e.l.-l.**, ca și volatilitatea relativă de la echilibrul lichid-vapori (v. *Distilare*). Separarea prin **e.l.-l.** este posibilă numai la valori ale selectivității diferite de unitate și se desfășoară cu atît mai bine cu cît această diferență este mai marcată. Factorul de distribuție este influențat de temperatură și concentrație. Posibilități alternative de redare grafică a echilibrului lichid-lichid sînt reproduse în fig. 3. Diagrama 3.a (de selectivitate) conține trei curbe, care ilustrează următoarele situații :
— curba 1 redă comportarea unui sistem 3/1 ;
— curba 2 corespunde unui sistem 3/2 cu cîmpuri de heterogenitate întrepătrunse ;
— curba 3 corespunde unui sistem 3/2 în care dizolvantul S extrage compusul B numai la concentrații inferioare valorii x'_{BS}. Peste această valoare, dizolvantul devine selectiv pentru compusul A. Amestecul cu această particularitate se numește *solutropic*. Fig. 3.b redă diagrama de echilibru pentru sistemul A—B—S. Principala sursă de date de echilibru lichid-lichid o constituie măsurătorile experimentale. Ionizarea sau asocierea moleculelor împiedică stabilirea unor corelații teoretice pentru determinarea constantelor de distribuție. Adesea, datele de echilibru sînt constituite în bănci mari de date, implementate pe calculatoare electronice, ceea ce ușurează evidența, completarea și accesul la aceste date. În cazul **e.l.-l.** cu reacție chimică se disting două situații :
— în primul caz, echilibrul lichid-lichid este afectat de modificări chimice decurgînd în oricare dintre faze, adesea chiar în ambele (reacție chimică omogenă), dar componenții se transferă nemodificați între cele două faze. De exemplu, acidul benzoic se distribuie între apă și benzen, astfel :
— ionizat, în apă :

$$C_6H_5-COOH \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H^+ \qquad (8)$$

— parțial asociat, în benzen :

$$2C_6H_5-COOH \rightleftharpoons (C_6H_5-COOH)_2 \qquad (9)$$

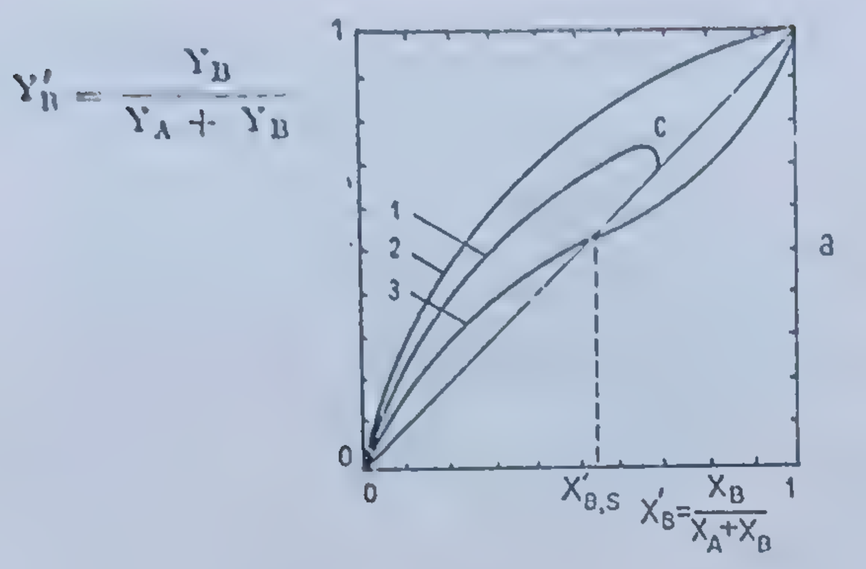


Fig. 3. Echilibrul lichid-lichid în coordonate rectangulare: *a* — diagrama de selectivitate; *b* — diagrama de echilibru.

În 1891, Nernst a verificat o lege liniară de distribuție și pentru acest sistem, implicînd reacții chimice, folosind concentrațiile speciilor neionizate și neasociate;

— în cazul al doilea, echilibrul lichid-lichid este afectat de o reacție chimică ce decurge numai la interfață, nici unul dintre componenți nu este comparabil de solubil în una dintre faze (reacție chimică heterogenă). Un exemplu îl constituie extracția azotatului de uranil cu o soluție de *terț*-butil fosfat (TBF) în benzină:

$$UO_2^{2+} + 2\,NO_3^- + TBF \rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2TBF$$

$$H^+ + NO_3^- + TBF \rightleftharpoons (HNO_3)\cdot(TBF) \qquad (10)$$

La concentrații mari de ion uranil, acidul azotic este deplasat cu precădere în faza apoasă. Încărcarea fazei organice în ion uranil depinde, practic, numai de concentrația TBF. În multe asemenea procese, distribuția ionilor metalici în cele două faze este puternic influențată de valoarea *p*H-ului. Astfel, dacă extracția decurge și metalul se extrage practic complet în faza organică la *p*H = 4, el poate trece din nou în faza apoasă la *p*H = 1, ceea ce sugerează succesiunea operațiunilor de urmat pentru recuperarea unei substanțe valoroase. În tabelul 1 sînt ilustrate profilele de concentrație, în vecinătatea interfeței, pentru reacții chimice omogene și heterogene, a căror viteză este diferită sau comparabilă cu viteza de transfer de masă.

Transferul de masă interfazic are la bază, în cazul e.l.-l. difuziunea componenților amestecului, prin interfață (v. *Difuziune, Transfer de masă*). Coeficienții de difuziune în sisteme lichide au valori uzuale în domeniul $10^{-6} - 10^{-5}$ cm²/s, mult mai mici decît în sisteme gaz-gaz sau gaz-lichid. Transferul de masă este accelerat de turbulența fazelor, care, la agitare energică, pot fi considerate complet (perfect) amestecate. Etapa lentă, determinantă de viteză, a procesului global rămîne transferul substanței dizolvate prin interfață. Profilul obișnuit al concentrațiilor în zona interfeței este redat în fig. 4. Concentrațiile substanței dizolvate la interfață,

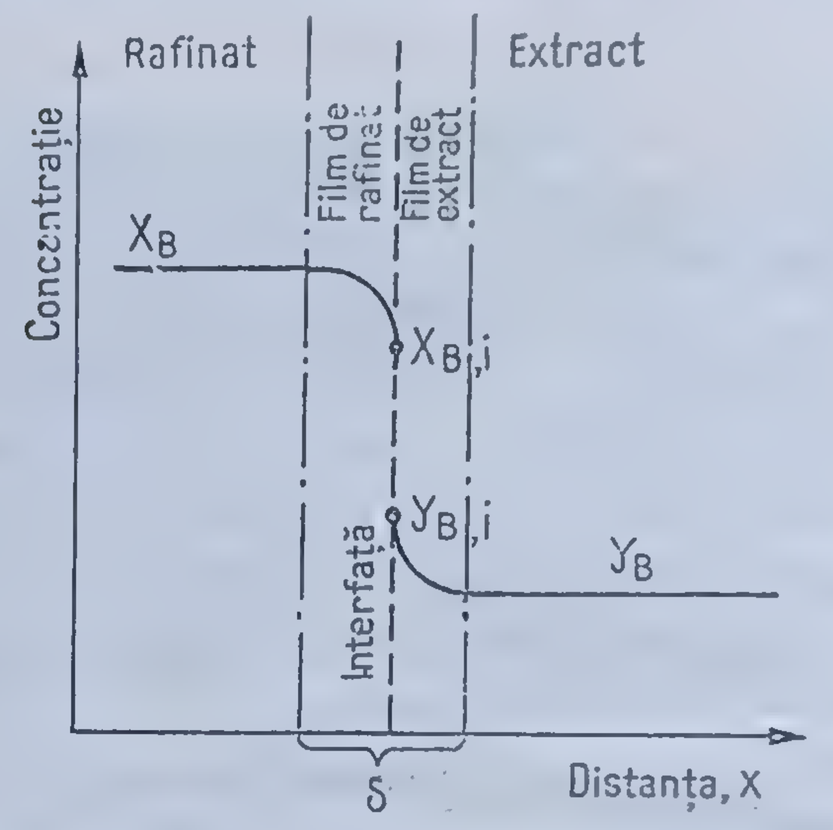


Fig. 4. Profile de concentrație în vecinătatea interfeței.

$x_{B,i}, y_{B,i}$ (în rafinat, respectiv extract), pot fi considerate la echilibru:

$$y_{B,i} = K_B x_{B,i} \qquad (11)$$

Ipoteza echilibrului la interfață, utilă în calculele de dimensionare, pe care le simplifică mult, nu se mai verifică dacă apar aici rezistențe suplimentare datorate unor substanțe tensioactive sau unor produși ai unor reacții chimice. Grosimea filmelor de extract și rafinat, din vecinătatea interfeței (mărimea δ din fig. 4), este de ordinul 10^{-5} m și depinde de natura sistemului și de hidrodinamica operației de e.l.-l. Se preferă cuprinderea geometriei și fenomenelor de la interfață în coeficienți de transfer de masă, în filmul de extract (k_y) sau de rafinat (k_x):

$$N = k_x(x - x_i) = k_y(y_i - y) \qquad (12)$$

N este viteza de transfer de masă, prin unitatea de arie interfacială (relația (12) este stabilită în regim staționar). Valori uzuale pentru coeficienții parțiali de transfer de masă sînt de ordinul $10^{-3} - 10^{-2}$ cm/s. Procedînd ca în cazul altor operații unitare de transfer de masă, se poate defini un coeficient global de transfer, raportat la faza de rafinat (K_x) sau la faza de extract (K_y):

$$N = K_x(x - x^*) = K_y(y^* - y) \qquad (13)$$

unde:

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m_B k_y} \qquad (14)$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{1}{k_x} m_B \qquad (15)$$

$$y^* = m_B x \qquad (16)$$

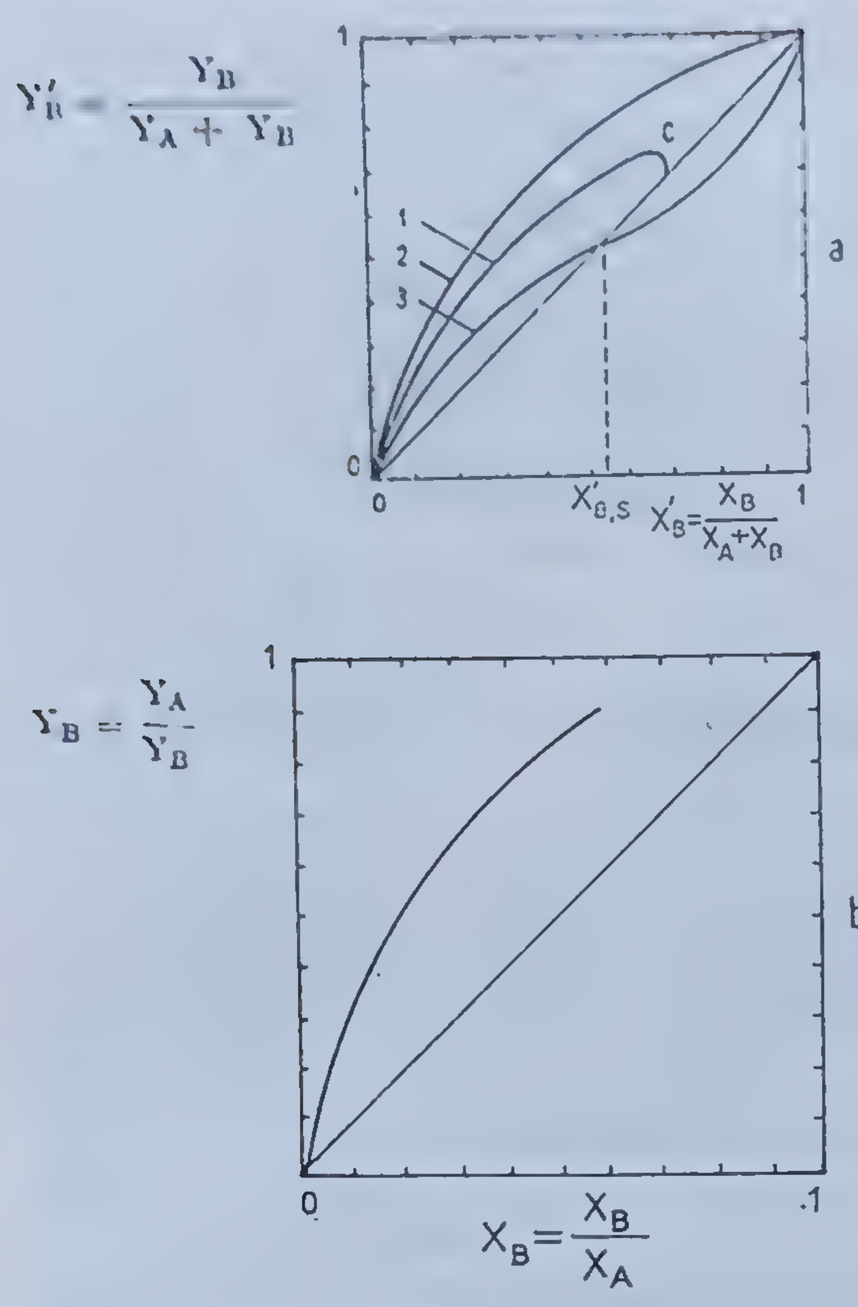


Fig. 3. Echilibrul lichid-lichid în coordonate rectangulare: *a* — diagrama de selectivitate; *b* — diagrama de echilibru.

În 1891, Nernst a verificat o lege liniară de distribuție și pentru acest sistem, implicînd reacții chimice, folosind concentrațiile speciilor neionizate și neasociate;

— în cazul al doilea, echilibrul lichid-lichid este afectat de o reacție chimică ce decurge numai la interfață, nici unul dintre componenți nu este comparabil de solubil în una dintre faze (reacție chimică heterogenă). Un exemplu îl constituie extracția azotatului de uranil cu o soluție de *terț*-butil fosfat (TBF) în benzină:

$$UO_2^{2+} + 2\,NO_3^- + TBF \rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2TBF$$

$$H^+ + NO_3^- + TBF \rightleftharpoons (HNO_3)\cdot(TBF) \qquad (10)$$

La concentrații mari de ion uranil, acidul azotic este deplasat cu precădere în faza apoasă. Încărcarea fazei organice în ion uranil depinde, practic, numai de concentrația TBF. În multe asemenea procese, distribuția ionilor metalici în cele două faze este puternic influențată de valoarea *p*H-ului. Astfel, dacă extracția decurge și metalul se extrage practic complet în faza organică la *p*H = 4, el poate trece din nou în faza apoasă la *p*H = 1, ceea ce sugerează succesiunea operațiunilor de urmat pentru recuperarea unei substanțe valoroase. În tabelul 1 sînt ilustrate profilele de concentrație, în vecinătatea interfeței, pentru reacții chimice omogene și heterogene, a căror viteză este diferită sau comparabilă cu viteza de transfer de masă.

Transferul de masă interfazic are la bază, în cazul e.l.-l. difuziunea componenților amestecului, prin interfață (v. *Difuziune*, *Transfer de masă*). Coeficienții de difuziune în sisteme lichide au valori uzuale în domeniul $10^{-6} - 10^{-5}$ cm²/s, mult mai mici decît în sisteme gaz-gaz sau gaz-lichid. Transferul de masă este accelerat de turbulența fazelor, care, la agitare energică, pot fi considerate complet (perfect) amestecate. Etapa lentă, determinantă de viteză, a procesului global rămîne transferul substanței dizolvate prin interfață. Profilul obișnuit al concentrațiilor în zona interfeței este redat în fig. 4. Concentrațiile substanței dizolvate la interfață,

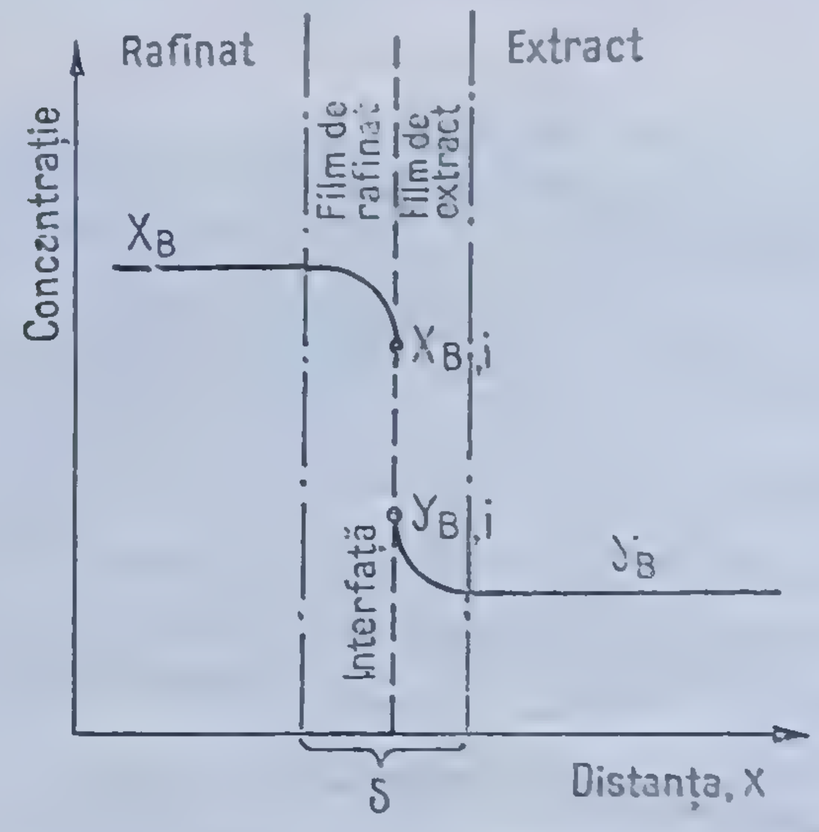


Fig. 4. Profile de concentrație în vecinătatea interfeței.

$x_{B,i}, y_{B,i}$ (în rafinat, respectiv extract), pot fi considerate la echilibru:

$$y_{B,i} = K_B x_{B,i} \qquad (11)$$

Ipoteza echilibrului la interfață, utilă în calculele de dimensionare, pe care le simplifică mult, nu se mai verifică dacă apar aici rezistențe suplimentare datorate unor substanțe tensioactive sau unor produși ai unor reacții chimice. Grosimea filmelor de extract și rafinat, din vecinătatea interfeței (mărimea δ din fig. 4), este de ordinul 10^{-5} m și depinde de natura sistemului și de hidrodinamica operației de e.l.-l. Se preferă cuprinderea geometriei și fenomenelor de la interfață în coeficienți de transfer de masă, în filmul de extract (k_y) sau de rafinat (k_x):

$$N = k_x(x - x_i) = k_y(y_i - y) \qquad (12)$$

N este viteza de transfer de masă, prin unitatea de arie interfacială (relația (12) este stabilită în regim staționar). Valori uzuale pentru coeficienții parțiali de transfer de masă sînt de ordinul $10^{-3} - 10^{-2}$ cm/s. Procedînd ca în cazul altor operații unitare de transfer de masă, se poate defini un coeficient global de transfer, raportat la faza de rafinat (K_x) sau la faza de extract (K_y):

$$N = K_x(x - x^*) = K_y(y^* - y) \qquad (13)$$

unde:

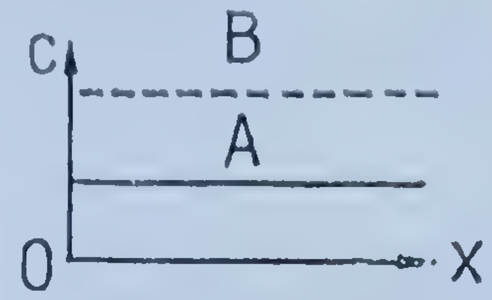
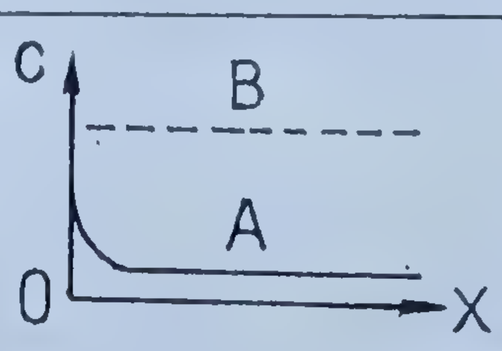
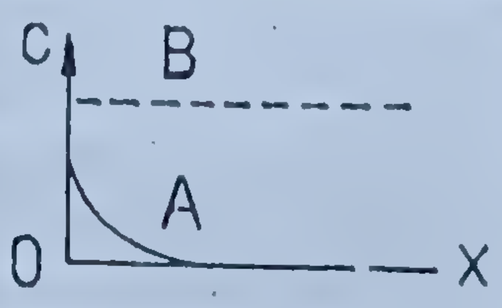
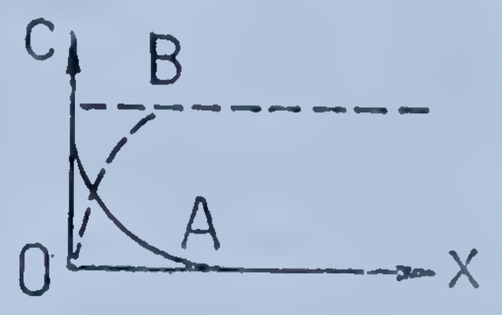
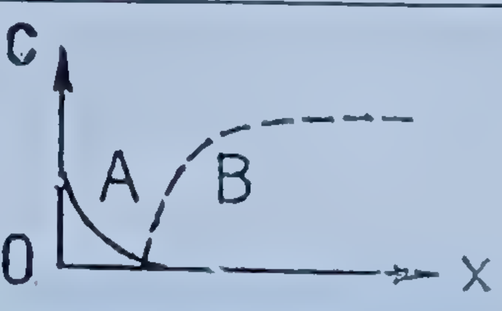
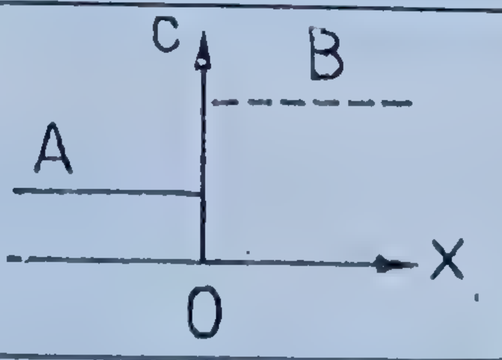
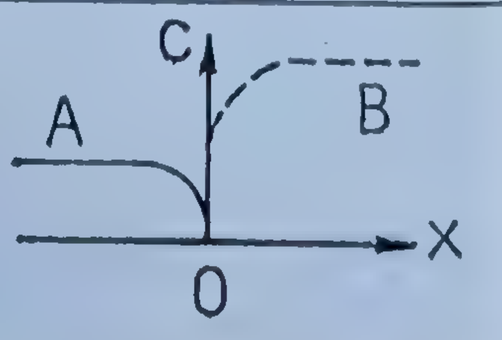
$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m_n k_y} \qquad (14)$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{1}{k_x} m_n \qquad (15)$$

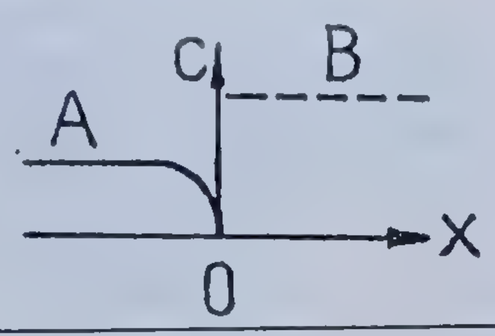
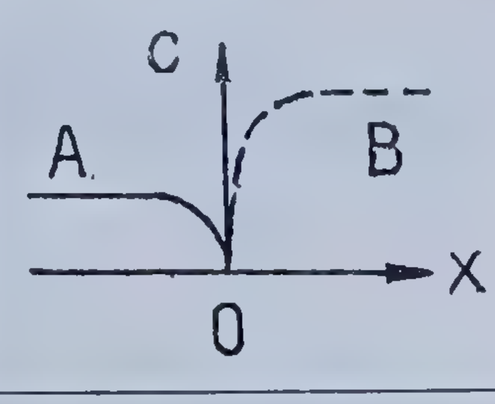
$$y^* = m_n x \qquad (16)$$

Tabelul 1

Profile de concentraţie în zona interfeţei, în cazul extracţiei lichid-lichid cu reacţie chimică

Nr. crt.	Reacţia chimică	Profile de concentraţie	Observaţii
1	Reacţie omogenă A + B = produşi		Reacţie foarte lentă. A are, practic, concentraţia de echilibru, în faza în care are loc reacţia. Viteza procesului este controlată de viteza de reacţie la mare distanţă de interfaţă.
2	idem		Reacţie lentă. Viteza de reacţie este limitată de transferul lui A către faze în care are loc reacţia.
3	idem		Reacţie rapidă. A transferat este total consumat în apropierea interfeţei. Concentraţia lui B rămîne, practic, constantă. Viteza procesului global devine puternic dependentă de viteza de reacţie.
4	idem		Reacţie foarte rapidă. B se consumă rapid în vecinătatea interfeţei.
5	idem		Reacţie instantanee. Într-o zonă restrînsă din apropierea interfeţei nu mai există nici A, nici B. Viteza procesului depinde de difuziunea lui A şi a lui B către zona de reacţie.
6	Reacţie heterogenă A + B = produşi		Reacţie foarte lentă. Viteza procesului este controlată numai de cinetica de la interfaţă
7	idem		Reacţie rapidă. Concentraţia lui A scade în apropierea interfeţei. Difuziunea lui A limitează parţial viteza globală a procesului.

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Reacția chimică	Profile de concentrație	Observații
8	idem		Reacție foarte rapidă. La interfață, scad atît concentrația lui A cît și cea a lui B. Viteza procesului depinde de difuziunea din ambele faze și de cinetica reacției.
9	idem		Reacție instantanee. Viteza procesului este determinată numai de difuziunea reactanților către interfață.

Notă. Curbele notate cu „A" se referă la concentrația lui A. Cele notate cu „B" se referă la concentrația lui B; x reprezintă distanța iar „O", poziția interfeței.

iar m_B este panta curbei de echilibru în punctul considerat. Pentru sisteme ideale (care se supun legii lui Nernst), $m_B = K_B$. Notînd cu a, aria interfacială conținută într-un volum de recipient egal cu unitatea, produsul $N\,a$ reprezintă viteza de transfer de masă raportată la unitatea de volum de recipient:

$$N\,a = K_x a(x - x^*) \tag{17}$$

Valoarea exactă a lui a este dificil de obținut. O bună estimare a sa se poate face cu relația:

$$a = 6\,\frac{\varepsilon_p}{d_m} \tag{18}$$

în care ε_p este fracția de volum ocupat de faza dispersă, sub forma unor picături sferice de diametru mediu d_m. Creșterea vitezei de transfer de masă depinde de posibilitatea creșterii lui ε_p și a scăderii diametrului mediu al picăturilor. Pentru o unitate e.l.-l. alcătuită dintr-un vas cu agitare și un decantor, parametrul a poate atinge 5000 m²/m³. Au fost imaginate tehnici foto și cinematografice, electronice, cu laser, pentru studiul fenomenelor de transfer ce însoțesc formarea, deplasarea și coalescența unor picături izolate. Deși este evident că fenomenele dintr-un extractor real nu pot fi cantitativ regăsite în comportarea unor picături izolate, utilitatea acestor studii rezidă în evidențierea factorilor ce influențează, într-un sens sau altul, transferul de masă. Hidrodinamica procesului este hotărîtoare dar fenomene cum ar fi efectul Marangoni pot fi cauza unor creșteri importante ale vitezei de transfer, prin inducerea unor instabilități interfaciale. Prezența reacției chimice poate accelera sau întîrzia transferul de masă (tabelul 1).

Procedee de e.l.-l.

Extracția simplă cu contact unic (într-o singură treaptă), ilustrată în fig. 1.b este puțin utilizată datorită eficienței mici a operației.

Extracția în mai multe trepte constă în așezarea în serie a mai multor unități de e.l.-l. care pot fi operate în echicurent, contracurent sau în curent încrucișat (fig. 5). Recuperarea maximă a produsului solubil B este atinsă cu același număr de trepte de e.l.-l. și cu aceeași cantitate de solvent, în cazul extracției multiple în contracurent. Calculul numărului de trepte ideale de e.l.-l. (în care se atinge echilibru termodinamic) se poate face analitic sau grafic. Pentru un amestec ternar de tip 3/1, cu componenții A și S total nemiscibili și în ipoteza că amestecul se supune legii lui Nernst, calculul analitic se obține aplicînd relația de echilibru și condițiile de bilanț de materiale pentru treptele succesive de contact. Numărul de trepte teoretice (ideale) este dat de relația:

$$N_T = \frac{\lg\left[\left(\frac{1}{1-\eta_E}\right)\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)+\frac{1}{\varepsilon}\right]}{\lg\varepsilon} \tag{19}$$

în care $\varepsilon = G_S K_B / G_A$ este coeficientul (factorul) de e.l.-l., G_S este debitul de solvent pur și G_A este debitul de substanță A, insolubilă în S, iar mărimea η_E este dată de:

$$\eta_E = \frac{X_{B,0} - X_{B,N}}{X_{B,0} - \dfrac{Y_{B,N+1}}{K_B}} = \frac{\varepsilon^{N+1} - \varepsilon}{\varepsilon^{N+1} - 1} \tag{20}$$

în care N este numărul de trepte de contact. Dacă substanțele A și S sînt parțial miscibile, calculele se efectuează grafic, de exemplu, folosind triunghiul lui Gibbs (metoda Hunter-Nash, 1932). Construcția este redată în fig. 6.a. Cunoscînd compoziția amestecului supus separării (punctul r_0) și debitul său (R_0), compoziția și debitul solventului (e_{N+1}, respectiv E_{N+1}), compoziția r_N a rafinatului final R_N și dispunînd de diagrama de echilibru, se poate obține compoziția extractului final E_1, unind r_N cu punctul M și prelungind pînă la intersecția cu curba de echilibru. Poziția punctului M pe dreapta $r_0 e_{N+1}$, punct figurativ al amestecului de separat

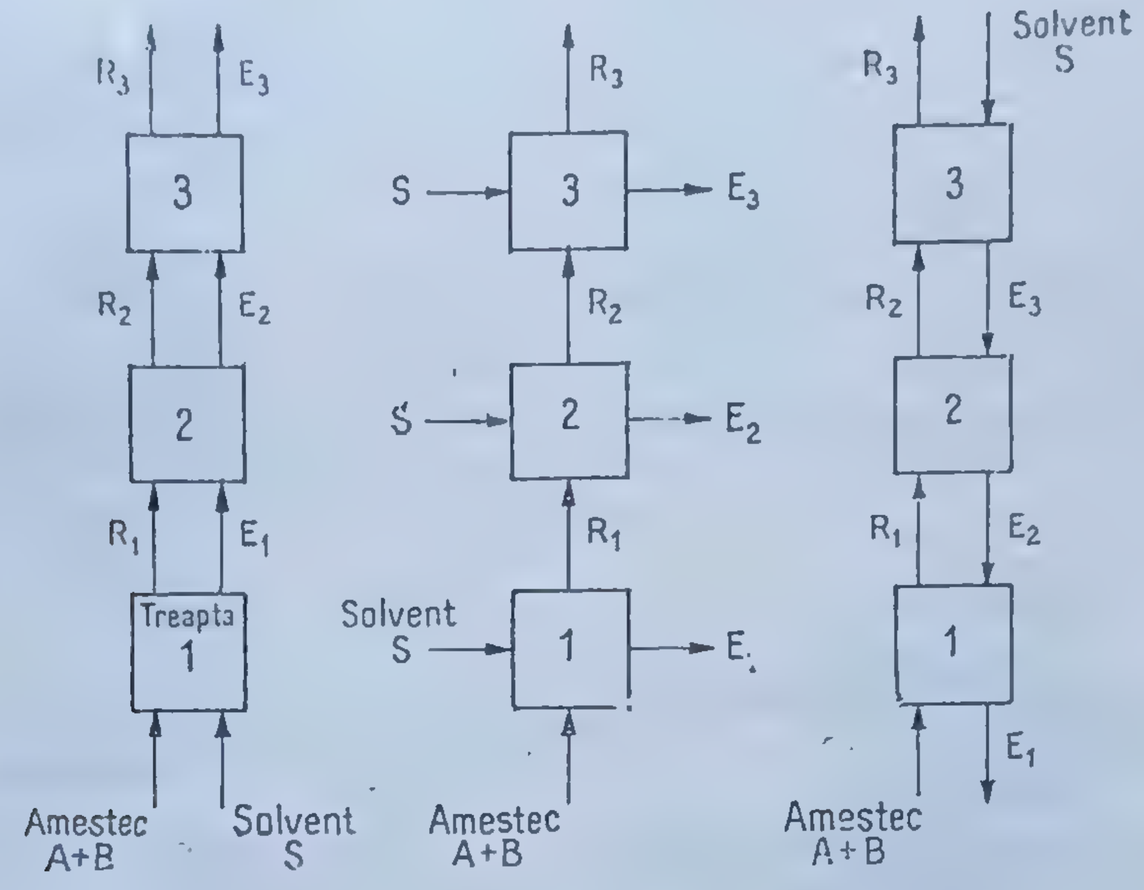


Fig. 5. Extracţia în mai multe trepte :
a — în echicurent ; *b* — extracţia simplă cu contact multiplu (în curent încrucişat) ; *c* — extracţia multiplă în contracurent.

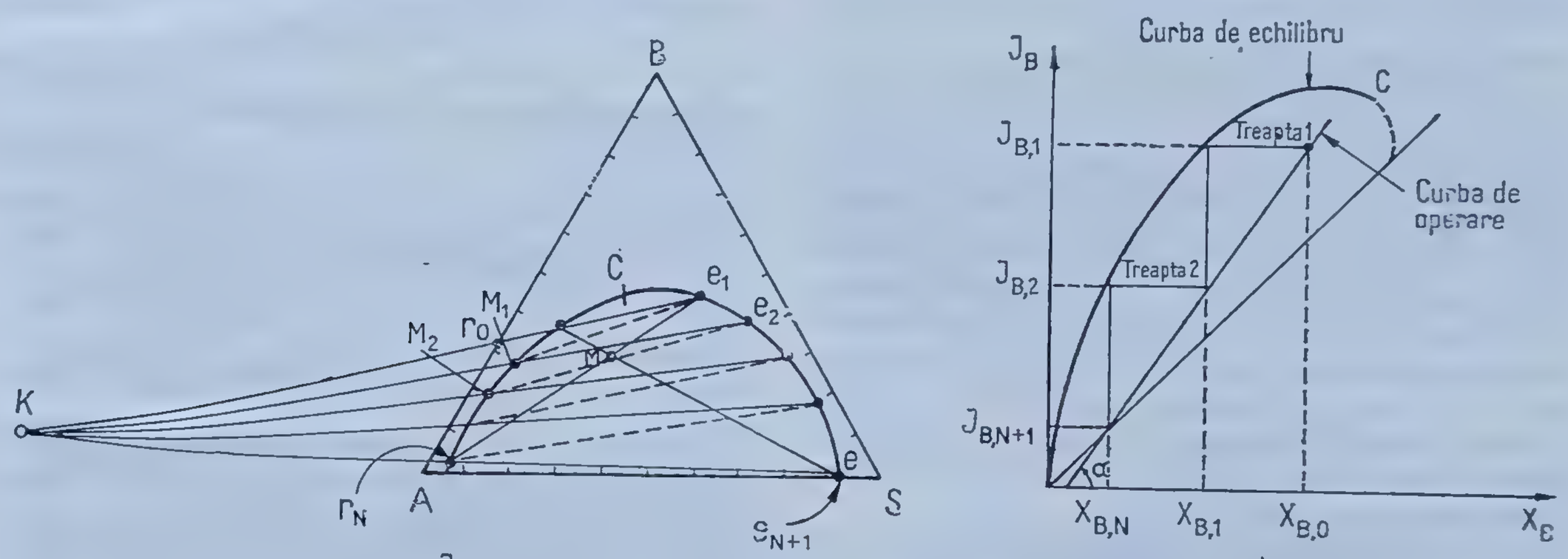


Fig. 6. Dimensionarea grafică a utilajelor de extracţie :
a — deducerea numărului de trepte teoretice de contact cu metoda Hunter-Nash ; *b* — deducerea numărului de trepte teoretice de contact folosind diagrama de echilibru.

aflat în contact cu solventul în prima treaptă de e.l.-l. se determină grafic sau analitic. Dreptele secţionale r_0e_1 şi r_Ne_{N+1} aparţin unui fascicul cu polul în punctul K, dacă debitul net între două trepte consecutive este constant. Relaţia de operare este, în acest caz :

$$E_{n+1} = R_n + \text{const.} \qquad (21)$$

Construcţia se face pornind de la condiţia amestecului iniţial (secţionala r_0e_1), trasînd conoda corespunzătoare lui e_1 (e_1r_1), apoi secţionala r_1e_2 şi continuînd, alternativ, cu conode şi drepte secţionale, pînă se depăşeşte poziţia lui r_N. Numărul de trepte teoretice de e.l.-l. este egal cu numărul de conode folosite în construcţia grafică. Există o limită impusă compoziţiei extractului, care, grafic, este ilustrată de superpoziţia dreptei secţionale peste o conodă. În acest caz, numărul de trepte teoretice de contact necesar separării devine infinit. Tot astfel, cantitatea de solvent utilizată nu poate scădea sub o anumită limită. Creşterea sa peste această valoare nu este limitată teoretic. Există însă o valoare optimă a raportului solvent/amestec, dedusă pe considerente economice (fig. 7). Folosind diagrama de echilibru (fig. 6.b), numărul unităţilor teoretice de e.l.-l. rezultă dintr-o construcţie grafică în trepte asemănătoare celor de la absorbţie sau rectificare (metoda McCabe-Thiele pentru deducerea numărului de talere teoretice ale coloanelor de rectificare) ; dacă substanţele A şi B sînt nemiscibile, curba de operare devine o dreaptă de pantă :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\text{cantitatea de A}}{\text{cantitatea de S}} \qquad (22)$$

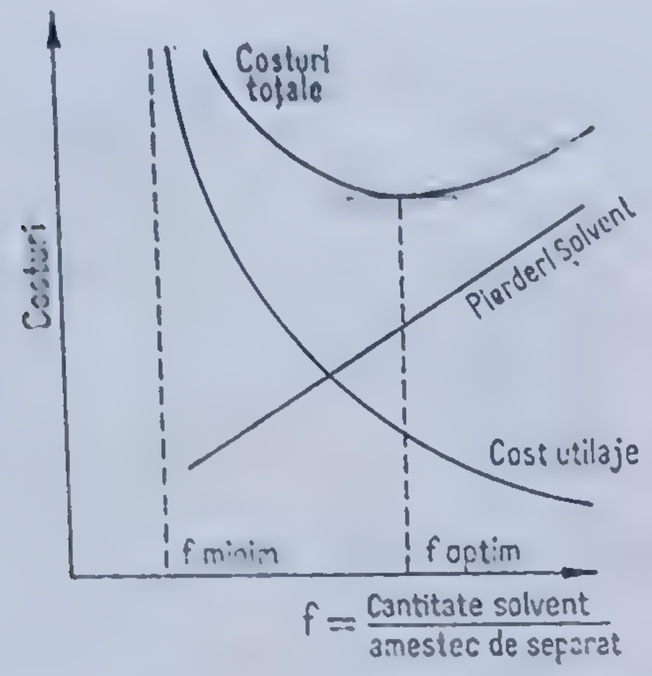


Fig. 7. Valoarea optimă a raportului (solvent)/(amestec de separat).

Linia în trepte construită între dreapta de operare și curba de echilibru are ca punct de plecare concentrația lui B în amestecul inițial și se oprește odată ce s-a depășit concentrația lui B în rafinatul final. Numărul treptelor ideale de transfer este egal cu numărul palierelor liniei în trepte. Avantajul acestui procedeu, față de metoda Hunter-Nash, este că, introducînd o eficiență a unității de contact, asemănătoare eficienței Murphree (v. *Distilare*) se poate deduce numărul unităților reale de transfer.

Extracția în trepte cu reflux are ca obiect atingerea unei purități mai avansate a fazelor, folosind un număr restrîns de trepte de contact. Se poate lucra cu reflux de extract, cu reflux de rafinat sau cu ambele. Refluxul de extract permite obținerea unui extract mai pur, iar refluxul de rafinat reduce concentrația lui B în rafinat. Efectele se cumulează dacă se lucrează cu ambele refluxuri. Fluidul utilizat ca reflux este obținut dintr-o fracțiune de extract (sau rafinat), purificată printr-o operație suplimentară și reintrodusă la unul din capetele cascadei de trepte de contact. Utilizarea refluxului poate crește considerabil cantitatea de solvent ce trebuie recuperată prin distilare. O distincție între operarea cu reflux și mărirea numărului de trepte de contact, ca procedee de mărire a eficienței e.l.-l., poate fi făcută numai printr-o analiză economică.

Procedeele diferențiale de extracție decurg cel mai adesea în recipiente cu umplutură, care are rolul dispersării fazelor. Contactul interfazic diferențial nu mai permite atingerea echilibrului. În cazul unui sistem bifazic tricomponent, cu notațiile din fig. 8, relațiile de conservare și de transfer de masă pentru un increment dz de înălțime de strat sînt:

$$dn_B = -d(Rx) = d(Ey) = k_x(x - x_i)A\,a\,dz =$$

$$= K_x(x - x^*)A\ a\ dz =$$

$$= k_y(y_i - y)\ A\ a\ dz = \qquad (23)$$

$$= K_y(y^* - y)\ A\ a\ dz$$

dn_B fiind debitul elementar de component B transferat între cele două faze iar concentrațiile x și y se referă la componentul B.

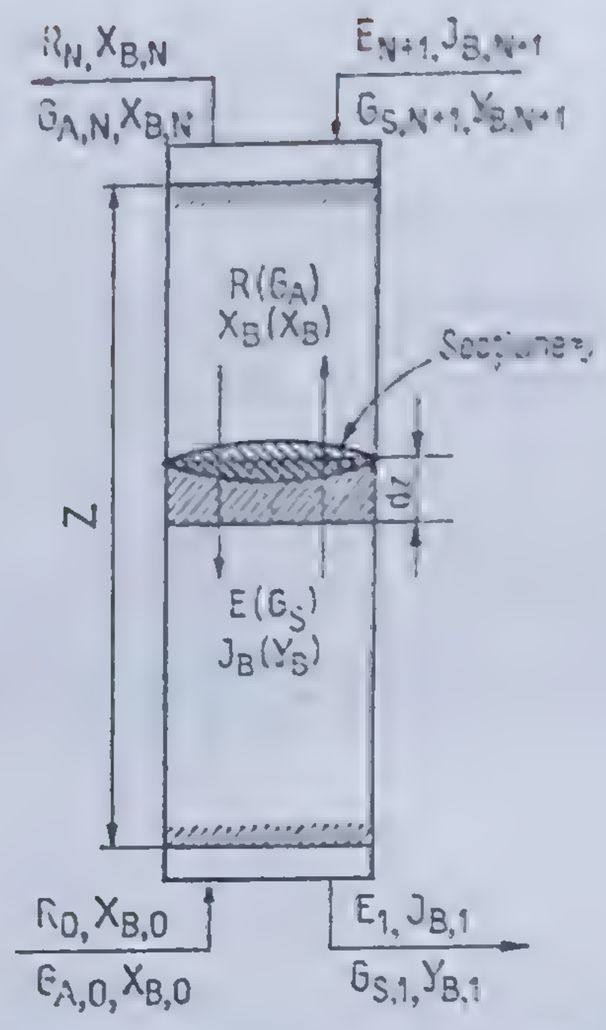


Fig. 8. Extracția cu contact diferențial. E, R, G_A, G_S sînt, respectiv debitele de extract, rafinat, de substanță A și de dizolvant. Indicele N se referă la numărul unității de transfer. x_B, y_B redau compoziția rafinatului și extractului: $X_B = x_B/x_A$, $Y_B = y_B/y_S$.

Din aceste relații se poate obține înălțimea de contact, Z, a umpluturii:

$$Z = \frac{E_n}{k_y A a (1 - y_i)_m} \int_{y_1}^{y_{N+1}} \frac{(1 - y_i)_m\ dy}{(1 - y)\ (y_i - y)} \qquad (24)$$

$$Z = (\mathrm{HTU})_e \cdot (\mathrm{NTU})_e \qquad (25)$$

cu relații corespunzător modificate pentru filmul de rafinat sau pentru coeficienții globali de transfer de masă raportați la cele două faze. În multe cazuri: lucrul cu debite medii de rafinat și extract, de-a lungul umpluturii, folosite în deducerea relației (24) nu introduce, de obicei, erori sensibile. Factorul din fața integralei, care include și valoarea medie, E_m, a extractului, se numește înălțimea echivalentă a unei unități de transfer (*Height of a Transfer Unit* — HTU) iar integrala, adimensională, este numărul de unități de transfer (*Number of Transfer Units* — NTU); indicele e arată că expresia se referă la filmul de extract. Integrala se evaluează grafic sau analitic. Calitatea unei umpluturi este cu atît mai bună cu cît HTU este mai mică. HTU poate varia în interiorul aceleiași umpluturi, dacă se schimbă condițiile hidrodinamice (dimensiunea particulelor fazei disperse, de exemplu). Relația (24) este dedusă pe baza unui model de circulație cu deplasare totală în umplutură (v. *Distribuția duratelor de staționare*). Amestecarea axială și maldistribuția (repartizarea necorespunzătoare a fazelor pe secțiunea recipientului) pot modifica în bună măsură valorile HTU și performanțele utilajului. Evidențierea acestor fenomene se face prin experiențe cu trasori. Reducerea influenței lor se face modificînd sistemele de distribuție a fazelor, introducînd redistribuitoare de faze, reducînd dimensiunile corpurilor de umplere etc. Debitele fazelor, în coloane cu umplutură, se supun limitelor impuse de obicei operării acestor recipiente (limita de înecare, viteza de antrenare a uneia dintre faze de către cealaltă fază).

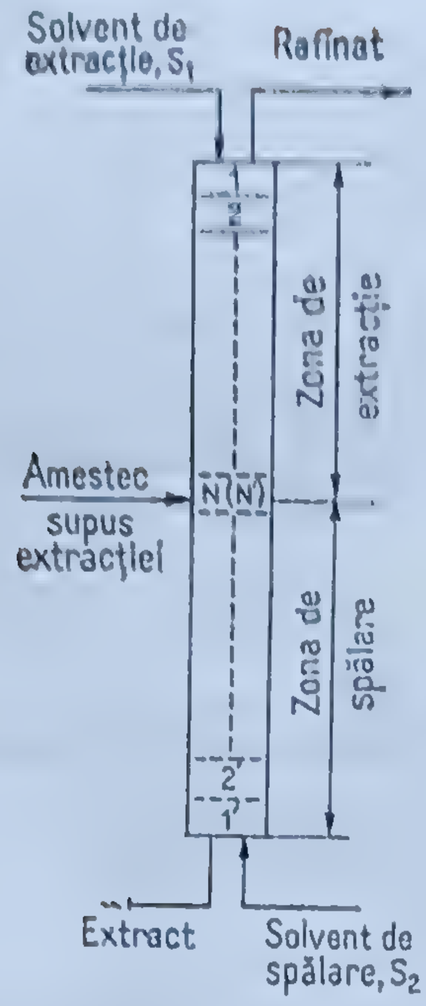


Fig. 9. Extracția cu doi solvenți.

Extracția fracționată permite separarea amestecurilor cu mai mult de doi componenți, folosind unul sau mai mulți dizolvanți. Fig. 9 ilustrează cazul extracției cu doi solvenți. Este de dorit ca cei doi dizolvanți, S_1 și S_2, să fie imiscibili, de polaritate și densitate cît mai diferită. În cazul utilizării unui aparat de e.l.-l. de tip coloană, cei doi solvenți se alimentează pe la extremitățile coloanei, iar amestecul supus separării se alimentează într-un punct intermediar. Solventul cu polaritatea cea mai ridicată se numește solvent de extracție, S_1, regăsit cu precădere în extract. Solventul S_2, de spălare, cu polaritatea cea mai redusă, formează rafinatul. Amestecul de separat conține substanțe care se repartizează în mod diferit în cei doi dizolvanți. Pe această observație se bazează posibilitatea separării lor.

Aparatele de extracție realizează un contact interfazic cît mai bun. Decantarea poate să aibă loc într-un spațiu separat sau în spații prevăzute special în interiorul utilajului în care are loc și contactul interfazic. Formarea picăturilor, dimensiunile lor, fenomenele de coalescență și redispersie influențează determinant faza de contactare a amestecului cu dizolvantul. O relație pentru diametrul mediu al picăturilor, dedusă pe baza teoriilor turbulenței hidrodinamice, este :

$$d_m = K \frac{\sigma_i^{0,6}}{\rho_c^{0,6} \psi^{0,4}} \qquad (26)$$

unde σ_i este tensiunea interfacială, ρ_c — densitatea fazei continue iar ψ — viteza de disipare a energiei, pe unitatea de masă de fluid. Pentru extractoarele de tip agitator-decantor, valorile factorului K sînt de cca 0,05. În coloane de e.l.-l. cu talere perforate, operate în regim pulsat, s-a atins $K = 0{,}18$. În stabilirea hidrodinamicii optime a operației de e. l.-l. se va ține seama și de faptul că decantarea fazelor presupune coalescența fazei disperse care decurge lent pentru picături foarte fine. Într-o unitate de e. l.-l. continuă, alcătuită dintr-un vas de amestecare și un separator de faze, volumul acestuia din urmă este considerabil mai mare ca volumul agitatorului. Timpul necesar drenării fazei continue din interstițiile delimitate de faza dispersă aflată în coalescență determină durata de staționare în decantor, mult mai mare decît durata de staționare în vasul de amestec. Deși au evoluat mult în ultimele decenii, extractoarele cele mai utilizate rămîn cele de tip agitator-decantor, coloană cu talere, coloană cu umplutură. Există coloane de e. l.-l. de dimensiuni foarte mari. Se citează cazul unei coloane de extracție a hidrocarburilor aromate, avînd diametrul de 2,13 m și înălțimea de peste 24 m. Intensificarea contactului interfazic se poate realiza prin alimentarea pulsată a uneia dintre faze, prin vibrarea talerelor sau folosind dispozitive rotative. În fig. 10

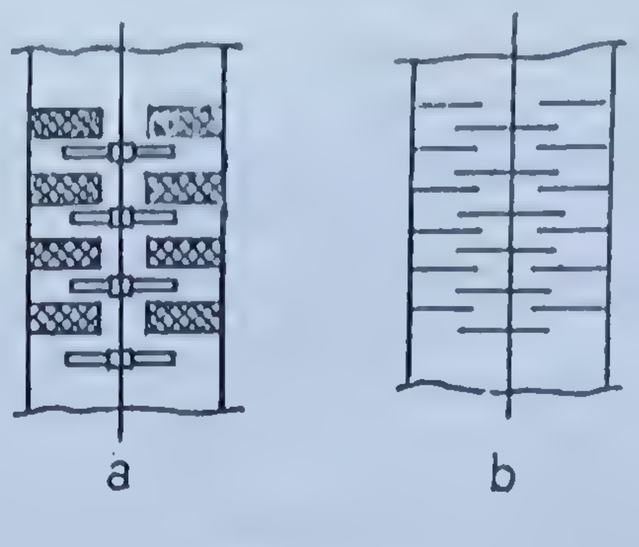


Fig. 10. Schema amenajării interioare a unei coloane cu dispozitive rotative :
a — coloană Scheibel ; *b* — coloană Reman.

sînt prezentate două tipuri de asemenea dispozitive. Treptele de contact corespund spațiilor în care se rotesc paletele sau discurile, solidare cu un arbore acționat din exterior. Zonele de separare a fazelor sînt reprezentate de spații inelare de umplutură sau de șicane, dispuse alternativ cu zonele de agitare. În fig. 11 este schițat un extractor centrifugal

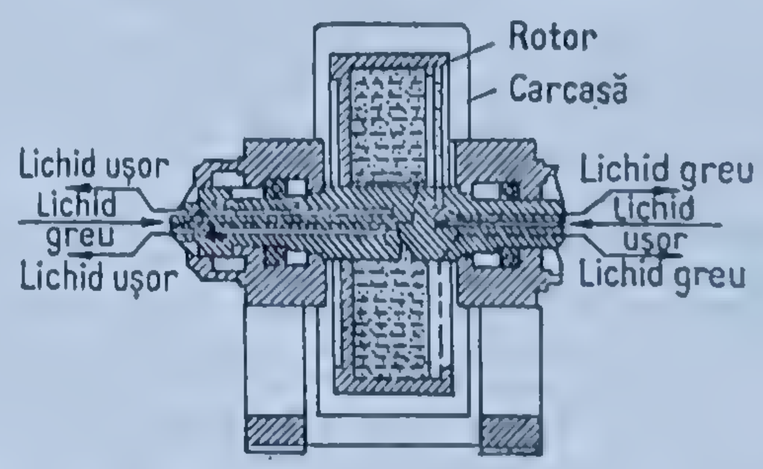


Fig. 11. Extractor centrifugal (Podbielniak).

Podbielniak). Fazele sînt dispersate cu ajutorul unor cilindri perforați, coaxiali, fixați pe arborele motor. Cele două faze sînt astfel alimentate încît, datorită diferenței de densitate, circulă în contracurent, pe direcție radială. Turația poate atinge 3000—5000 min^{-1}. Contactul este de tip diferențial și durează un timp foarte scurt. Separarea fazelor este mult îmbunătățită de prezența cîmpului centrifugal, mult mai intens decît cel gravitațional. Alegerea unui anumit tip de extractor se va face ținînd seama de următorii factori :

— durata de staționare a fazelor (impusă, uneori de caracteristicile substanțelor din amestec) ;

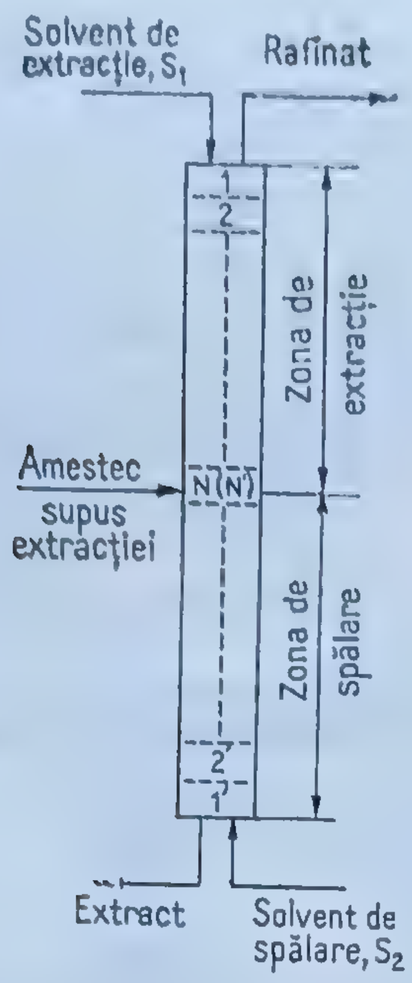


Fig. 9. Extracția cu doi solvenți.

Extracția fracționată permite separarea amestecurilor cu mai mult de doi componenți, folosind unul sau mai mulți dizolvanți. Fig. 9 ilustrează cazul extracției cu doi solvenți. Este de dorit ca cei doi dizolvanți, S_1 și S_2, să fie imiscibili, de polaritate și densitate cît mai diferită. În cazul utilizării unui aparat de e.l.-l. de tip coloană, cei doi solvenți se alimentează pe la extremitățile coloanei, iar amestecul supus separării se alimentează într-un punct intermediar. Solventul cu polaritatea cea mai ridicată se numește solvent de extracție, S_1, regăsit cu precădere în extract. Solventul S_2, de spălare, cu polaritatea cea mai redusă, formează rafinatul. Amestecul de separat conține substanțe care se repartizează în mod diferit în cei doi dizolvanți. Pe această observație se bazează posibilitatea separării lor.

Aparatele de extracție realizează un contact interfazic cît mai bun. Decantarea poate să aibă loc într-un spațiu separat sau în spații prevăzute special în interiorul utilajului în care are loc și contactul interfazic. Formarea picăturilor, dimensiunile lor, fenomenele de coalescență și redispersie influențează determinant faza de contactare a amestecului cu dizolvantul. O relație pentru diametrul mediu al picăturilor, dedusă pe baza teoriilor turbulenței hidrodinamice, este:

$$d_m = K \frac{\sigma_i^{0,6}}{\rho_c^{0,6} \psi^{0,4}} \qquad (26)$$

unde σ_i este tensiunea interfacială, ρ_c — densitatea fazei continue iar ψ — viteza de disipare a energiei, pe unitatea de masă de fluid. Pentru extractoarele de tip agitator-decantor, valorile factorului K sînt de cca 0,05. În coloane de e.l.-l. cu talere perforate, operate în regim pulsat, s-a atins $K = 0{,}18$. În stabilirea hidrodinamicii optime a operației de e. l.-l. se va ține seama și de faptul că decantarea fazelor presupune coalescența fazei disperse care decurge lent pentru picături foarte fine. Într-o unitate de e. l.-l. continuă, alcătuită dintr-un vas de amestecare și un separator de faze, volumul acestuia din urmă este considerabil mai mare ca volumul agitatorului. Timpul necesar drenării fazei continue din interstițiile delimitate de faza dispersă aflată în coalescență determină durata de staționare în decantor, mult mai mare decît durata de staționare în vasul de amestec. Deși au evoluat mult în ultimele decenii, extractoarele cele mai utilizate rămîn cele de tip agitator-decantor, coloană cu talere, coloană cu umplutură. Există coloane de e. l.-l. de dimensiuni foarte mari. Se citează cazul unei coloane de extracție a hidrocarburilor aromate, avînd diametrul de 2,13 m și înălțimea de peste 24 m. Intensificarea contactului interfazic se poate realiza prin alimentarea pulsată a unela dintre faze, prin vibrarea talerelor sau folosind dispozitive rotative. În fig. 10

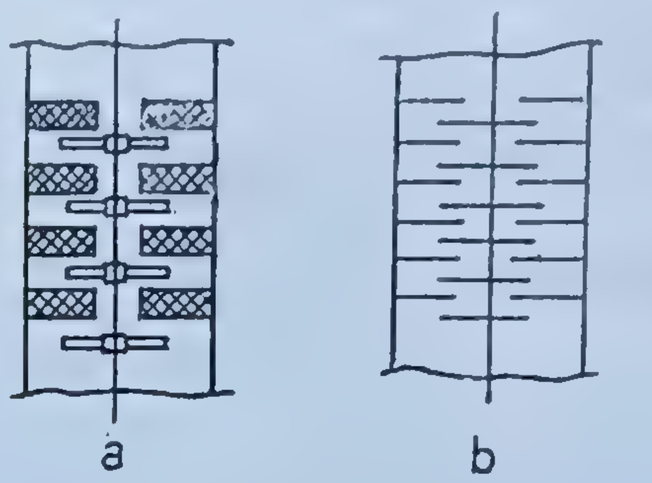


Fig. 10. Schema amenajării interioare a unei coloane cu dispozitive rotative:
a — coloană Scheibel; *b* — coloană Reman.

sînt prezentate două tipuri de asemenea dispozitive. Treptele de contact corespund spațiilor în care se rotesc paletele sau discurile, solidare cu un arbore acționat din exterior. Zonele de separare a fazelor sînt reprezentate de spații inelare de umplutură sau de șicane, dispuse alternativ cu zonele de agitare. În fig. 11 este schițat un extractor centrifugal

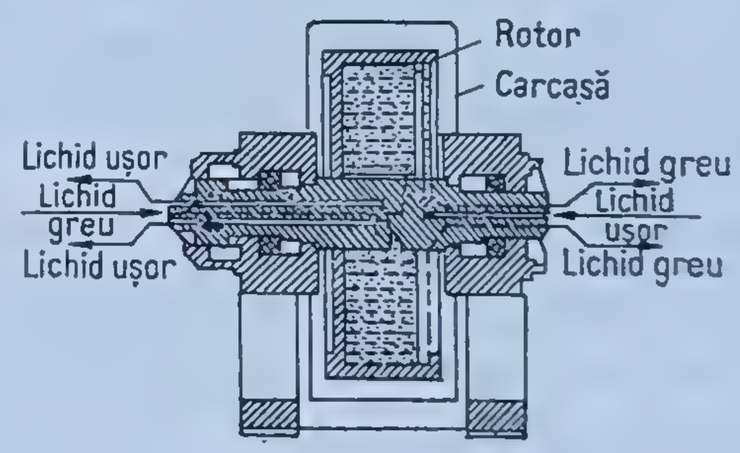


Fig. 11. Extractor centrifugal (Podbielniak).

Podbielniak). Fazele sînt dispersate cu ajutorul unor cilindri perforați, coaxiali, fixați pe arborele motor. Cele două faze sînt astfel alimentate încît, datorită diferenței de densitate, circulă în contracurent, pe direcție radială. Turația poate atinge 3000—5000 min^{-1}. Contactul este de tip diferențial și durează un timp foarte scurt. Separarea fazelor este mult îmbunătățită de prezența cîmpului centrifugal, mult mai intens decît cel gravitațional. Alegerea unui anumit tip de extractor se va face ținînd seama de următorii factori:

— durata de staționare a fazelor (impusă, uneori de caracteristicile substanțelor din amestec);

Tabelul 2

Caracteristicl şi domenii de utilizare ale aparatelor de extracţie

Tipul	Caracteristici	Domenii de utilizare industrială
Coloane fără agitare	Cheltuieli de investiţie, operare şi întreţinere reduse. Eficienţă relativ mică. Indicate pentru fluide corosive.	Industria chimică şi petrochimică.
Agitator-decantor	Eficienţă ridicată, rezistenţă la coroziune, flexibilitate mare, reproductibilitate satisfăcătoare a rezultatelor, prin transpunere la scară.	Petrochimie, îngrăşăminte chimice, fizică nucleară, obţinerea metalelor neferoase.
Coloane cu o fază pulsată	IITU reduse, aparate de gabarit relativ mic.	Petrochimie, metalurgie, fizică nucleară.
Aparate rotative	Cheltuieli reduse de operare şi întreţinere IITU mici; eficienţă ridicată.	Petrochimie, metalurgie, îngrăşăminte chimice, sinteza medicamentelor.
Aparate cu talere vibrate	Productivitate mare, IITU scăzute, flexibilitate mare, construcţii relativ simple. Pot fi supuse extracţiei fluide viscoase, suspensii.	Petrochimie, industria medicamentelor, îngrăşăminte chimice.
Extractoare centrifuge	Durate de staţionare scăzute, gabarit mic. Indicate p ntru separarea unor sisteme cu diferenţe mici de densitate, sensibile la temperatură, care formează dispersii stabile.	Petrochimie, fizică nucleară, industria medicamentelor.

— caracteristicile de separare a fazelor (viscozităţi, densităţi, tensiuni superficiale);
— numărul de trepte de contact necesare;
— producţia instalaţiei;
— regim de operare continuu sau discontinuu;
— spaţiul disponibil pentru extractor;
— cheltuieli de investiţie, operare şi întreţinere.

Realizarea unei instalaţii industriale de **e.l.-l.** este de multe ori precedată de experienţe de laborator sau pilot. Transpunerea la scară este dificilă şi depinde de tipul de extractor folosit. În tabelul 2 se prezintă performanţele şi domeniile de utilizare ale diferitelor tipuri de extractoare.

Bibl.: Treybal, R. F., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1968; Floarea, O. şi Jinescu, Gheorghiţa, *Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer*, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1976; Floarea, O. şi Dima, R., *Procese de transfer de masă şi utilaje specifice*, Edit. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984; Bratu, Em. A., *Operaţii unitare în ingineria chimică*, vol. 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.

EXTRAGEREA SĂRURILOR NATURALE, operaţie chimico-tehnologică de obţinere a sărurilor naturale din soluţiile sărate ale mărilor şi lacurilor ori din depozitele saline din interiorul pământului, cu ajutorul proceselor tipice de prelucrare şi anume: dizolvarea, cristalizarea, încălzirea, evaporarea, răcirea, separarea fazelor prin decantare, prin filtrare, centrifugare şi prin uscare.

Extragerea clorurii de sodiu, în funcţie de modul în care se află răspândită, se face prin mai multe procedee:

— *din masivele de sare gemă*, prin lucrări miniere subterane, sau, cînd sarea este la suprafaţă, prin lucrări miniere, deschise, principalele faze ale procesului de extragere fiind mecanizate. Sarea gemă conţine: 94,42—99,02% NaCl; 0,20—0,85% $CaSO_4$; 0,—0,07% $MgCl_2$; 0—0,33% $CaCl_2$; 0,14 — 0,30 % rezidiu insolubil şi 0,10 — 0,22 umiditate;

— *din lacurile sărate*, unde sarea se depune în urma evaporării naturale (*lacuri de autodepunere*), cu ajutorul excavatoarelor sau cu pompele de sare montate pe platforme de cale ferată sau pe pontoane. Pompa de sare (fig. 1) este alcătuită dintr-un dispozitiv de răzuirea sării, o pompă centrifugă, un tub de aspiraţie, un tub de refulare şi un rezervor în care se depune sarea. De aici se scoate cu un elevator cu cupe, se spală şi se ridică spre capătul de descărcare. O astfel de saramură conţine 10,30 — 27,41 % săruri, dintre care: 7,48 — 15,29% NaCl; 0,15—0,45% KCl; 0,92—9,43% $MgCl_2$; 0,74—3,69% $MgSO_4$ şi 0—0,39% $CaSO_4$.

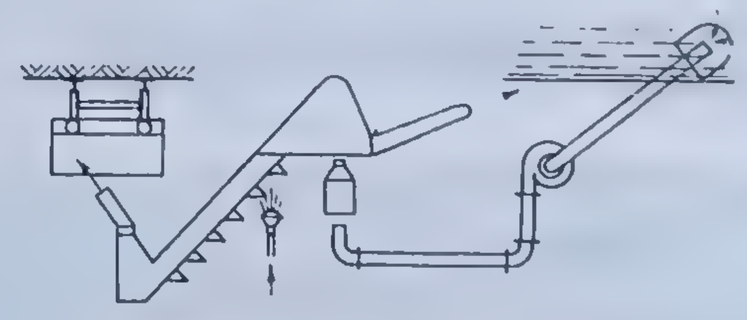


Fig. 1. Schema mecanismelor pompei de sare:
1 — dispozitiv pentru răzuirea sării; 2 — tub de aspiraţie; 3 — pompă centrifugă; 4 — tub de refulare; 5 — rezervor; 6 — elevator; 7 — dispozitiv spălare.

— *din apele limanelor* (*metoda bazinelor*). Din apa mărilor sarea se extrage cu ajutorul unor bazine special amenajate (fig. 2) în care se realizează cristalizarea (depunerea sării). De obicei se folosesc trei tipuri de bazine:

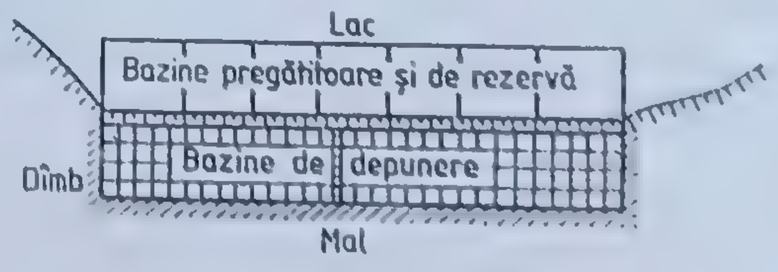


Fig. 2. Aşezarea bazinelor industriale.

— pregătitoare (decantoare) pentru sulfat de calciu, carbonat de calciu şi sulfaţi de fier;
— bazine de rezervă pentru păstrarea saramurii;
— bazine de depunere în care are loc cristalizarea clorurii de sodiu.

Uneori, soluţiile mame se folosesc la extragerea bromului şi a sărurilor de magneziu pe care le conţin. Compoziţia sării de bazine este: 96,7 — 99,32% NaCl; 0—0,24% $CaCl_2$; 0—1,14% $MgCl_2$; 0—1,127% $CaSO_4$; 0 — 0,59% $MgSO_4$ şi 0,50—0,7 % rezidiu insolubil.

— *extragerea sării prin metoda congelării* se aplică soluțiilor sărate concentrate. Procedeul se utilizează în special iarna, cînd, din soluțiile saturate, se separă dihidratul $NaCl \cdot 2H_2O$. Cristalizarea lui se poate realiza în aceleași bazine utilizate vara la depunerea prin evaporare. Extragerea este eficientă la temperaturi minime de −21,1°C și în cazul soluțiilor mai concentrate de 22,4%, cînd randamentul atinge 20 %.

— *din izvoare sărate* (*metoda sondelor*). Din soluțiile subterane sărate rezultate prin spălarea depozitelor de sare gemă de către apele subterane sau pe cale artificială, trimițînd un curent de apă, în stratul din pămînt, sarea se extrage cu ajutorul unor sonde. O astfel de instalație capabilă să conducă la dizolvarea sării sub pămînt și la extracția ei se compune din două tuburi concentrice (fig. 3). Prin tubul mai mic cu

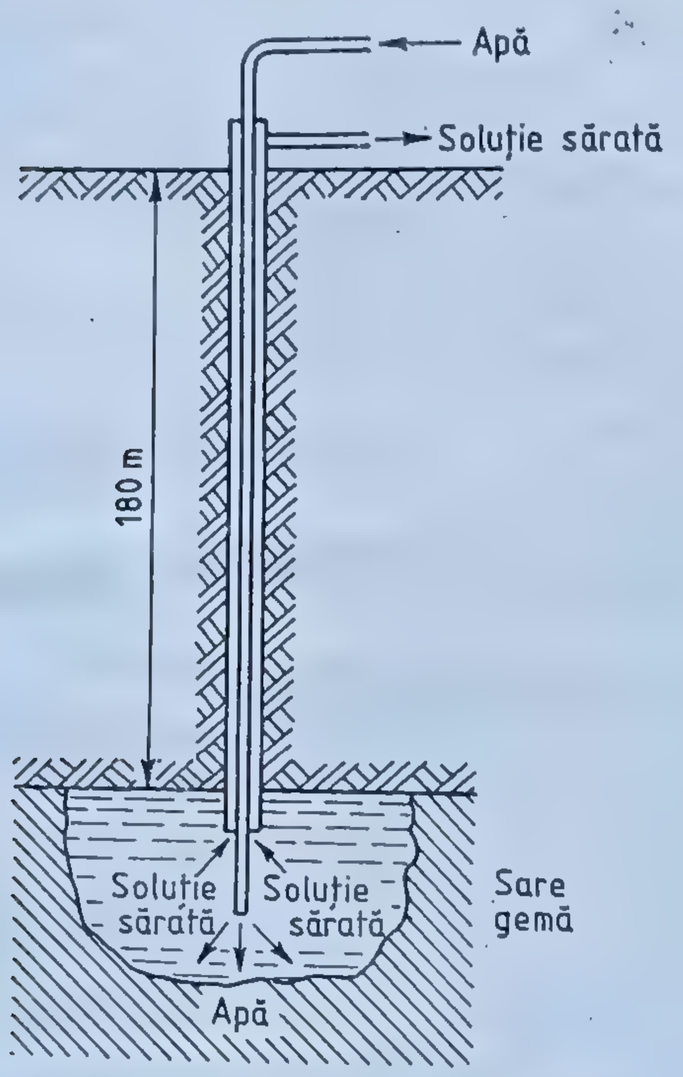


Fig. 3. Secțiune printr-o sondă pentru soluție sărată.

Ø = 75 – 100 mm se pompează apă cu ajutorul unei pompe centrifuge la presiune înaltă (20—25 at). Apa dizolvă sarea din strat, iar aceasta iese la suprafață sub formă de soluție sărată prin tubul exterior cu Ø = 150—200 mm. Adîncimea sondei depinde de adîncimea stratului sau a sursei de sare, iar productivitatea ei este de 10—25 m^3 soluție sărată pe oră.

Extragerea mirabilitului, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, din apele sărate ale mărilor se face prin sedimentare în bazine. Transformarea în sulfat de sodiu anhidru se face prin procedee de deshidratare naturale și industriale. Dintre procedeele naturale, industrial se utilizează: uscarea produsului extras pe platforme speciale, uscarea pe suprafața stratului depus în bazine sau deshidratarea mirabilitului sub stratul de saramură (transformarea în tenardit, Na_2SO_4). Deoarece aceste metode naturale necesită o manoperă și suprafețe (platforme) mari, iar operațiile sînt sezoniere, se înlocuiesc cu metode intensive de deshidratare artificiale a mirabilitului. Dintre acestea cele mai importante sînt:

— *Metoda topirii* urmată de cristalizare (fig. 4) constă din încălzirea mirabilitului deasupra punctului de transformare (32,4°C) cînd acesta se topește în apa sa de cristalizare, iar o parte din apă se evaporă. În faza solidă rămîne Na_2SO_4 anhidru. Topirea se face în căzi înzestrate cu serpentine prin care se trece abur, cu gaze de ardere sau cu ajutorul curen-

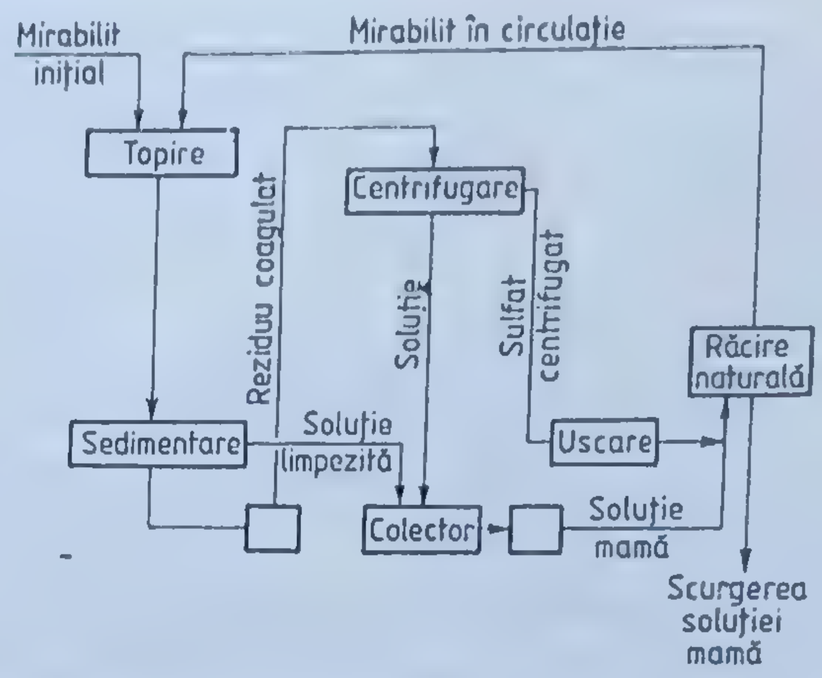


Fig. 4. Schema de deshidratare a mirabilitului prin topire, urmată de cristalizare.

tului electric. Dezavantajul procedeului este randamentul redus. La 2,84 t mirabilit se consumă: 0,02 t combustibil, 1,0 t abur și 25 kWh energie electrică.

— *Metoda evaporării soluțiilor* ce conțin mirabilit se face în rezervoare de oțel așezate pe vatra unor cuptoare cu reverberație, unde se încălzesc la 80°C iar sulfatul anhidru se scoate periodic după 6—8 h. O variantă a procedeului realizează evaporarea soluțiilor cu mirabilit în turnuri verticale de oțel umplute cu table verticale de oțel, în care soluția curge de sus în jos, în contracurent de gaze de ardere fierbinți care circulă de jos în sus. După recirculare încă o dată prin turn, soluția se trimite într-un vas de decantare pentru separarea cristalelor de sulfat, cu randament de 92%.

— *Metoda uscării fără topire* utilizează uscătoare cu aer, cu rafturi sau cu tobe la temperaturi mai joase decît punctul de topire a mirabilitului. Deshidratarea se face încet și necesită instalații de dimensiuni mari. Producția este de 0,5 kg sulfat de sodiu anhidru pe 1m^2 în 24 h, randamentul fiind de 90%.

— *Metoda salifierii* se bazează pe deshidratarea mirabilitului prin scăderea solubilității în prezența altor săruri (sulfură de sodiu sau amestec de clorură de sodiu și clorură de potasiu). Randamentul în sulfat este de 90%.

Extragerea clorurii de potasiu se face la prelucrarea complexă a principalelor minerale în care se află răspîndită: *silvanitul* (amestec de KCl și NaCl) și *carnalitul* ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

— *Prelucrarea silvanitului* urmărește separarea cît mai completă a componentelor: clorura de potasiu și clorura de sodiu. Deoarece silvanitul nu este un compus chimic ci un amestec al celor două cloruri, separarea lor se realizează mai ales pe baza solubilităților lor diferite la temperaturi diferite. Astfel, pe cînd în apă rece, solubilitățile KCl și NaCl sînt aproape egale, odată cu creșterea temperaturii, solubilitatea clorurii de potasiu crește repede, iar a clorurii de sodiu foarte încet (fig. 5). Silvanitul măcinat se dizolvă cu o soluție mamă rezultată de la o prelucrare anterioară, la 100°C, cînd majoritatea clorurii de sodiu se separă. Din soluția rămasă, se cristalizează clorura de potasiu prin răcire la 25°C, iar soluția mamă se recirculează (fig. 6).

— *Prelucrarea carnalitului* este un proces mai complicat care se bazează pe solubilitatea clorurii de potasiu mult mai mică decît a clorurii de magneziu și pe raportul molecular $MgCl_2/KCl$ în soluții saturate > 1. Practic se utilizează procedee de *dizolvare completă* în apă și cristalizarea ulterioară a clorurii de potasiu, prin procedee de *dizolvare incompletă* (cele mai răspîndite) cînd carnalitele se prelucrează cu o cantitate insuficientă de apă, sau prin *procedee combinate*, cînd o parte din clorura de potasiu se obține sub formă de nămol. În figura 7 se dă schema de prelucrare complexă a carnalitului, cu posibilități de utilizare a tuturor componentelor utile.

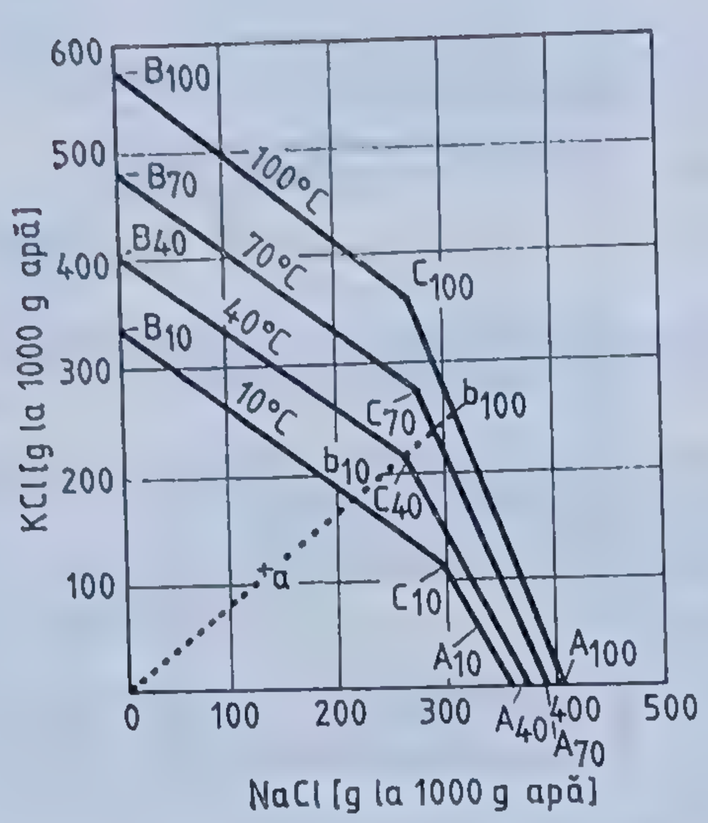


Fig. 5. Izotermele de solubilitate în sistemul KCl—NaCl—H_2O în grame de sare la 1000 g apă.

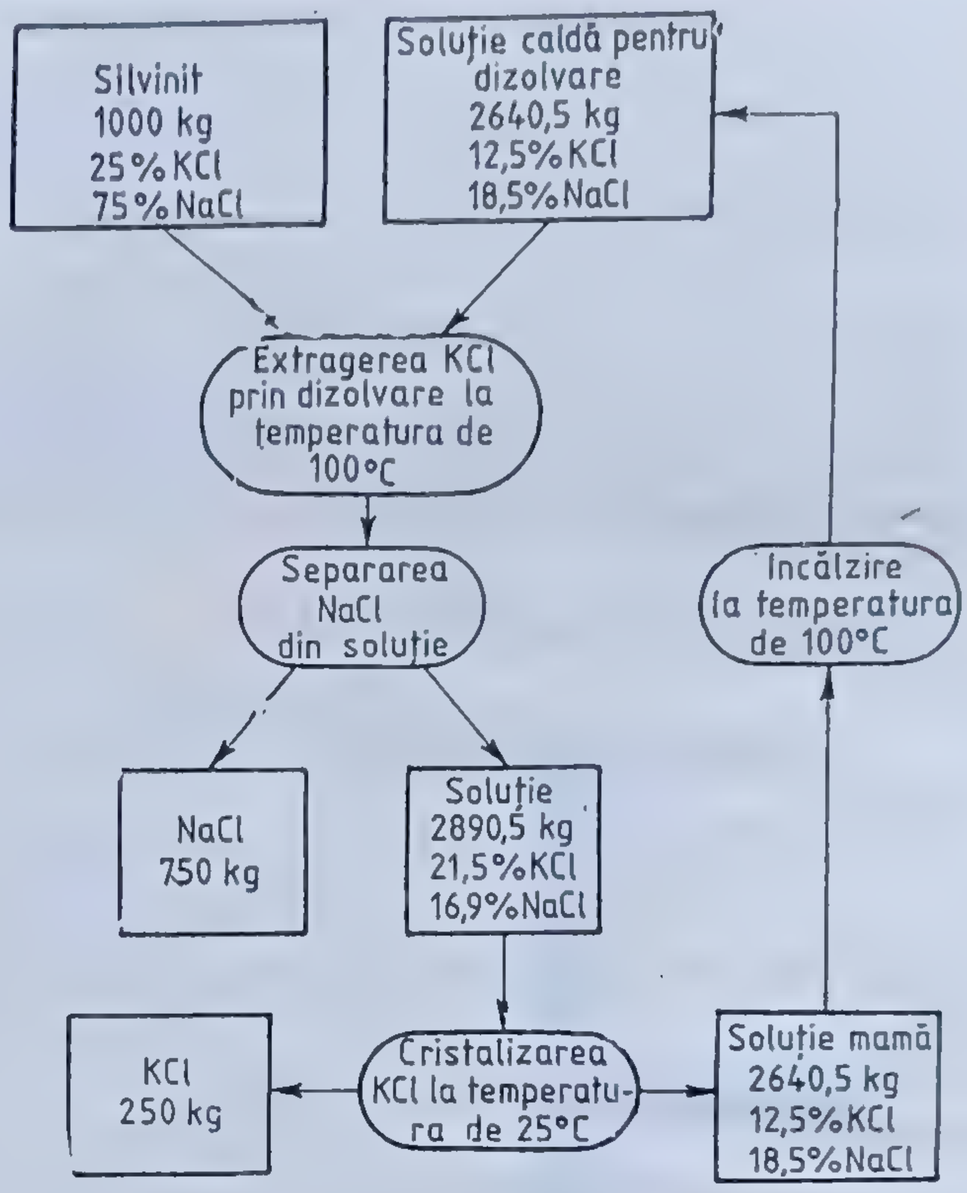


Fig. 6. Schema și bilanțul aproximativ al materialelor la fabricarea clorurii de potasiu din silvanit, în cazul prelucrării unei tone de silvanit.

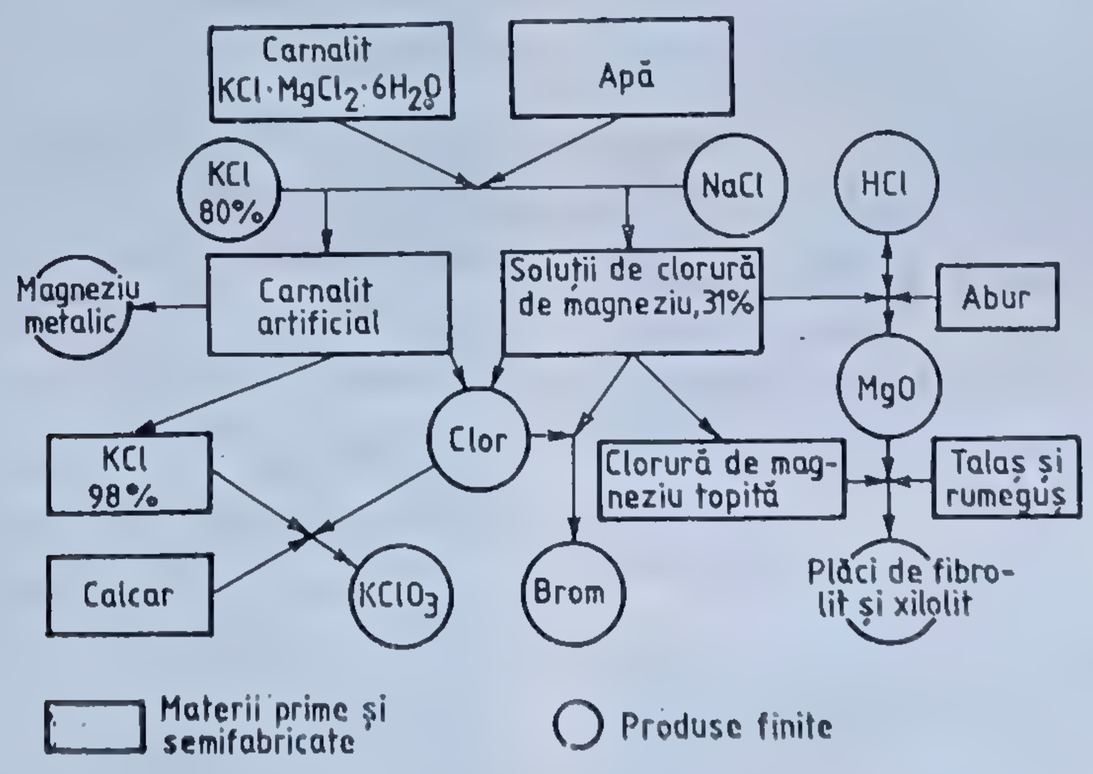


Fig. 7. Exemplu de utilizare complexă a carnalitului într-o instalație de prelucrare a sărurilor de potasiu.

EXTRUDERE, procedeu de formare, prin care materialele în stare de curgere plastică sînt forțate să treacă printr-o deschidere de formă dată (filieră) care le conferă forma dorită. Materialul poate fi forțat să treacă prin filieră, fie discontinuu, cu ajutorul unui piston, fie continuu, cu ajutorul unui melc. Deși operația de e. se referă numai la trecerea materialului prin filieră pentru profilare, dezvoltarea deosebită a procedeului continuu a făcut ca agregatul de pregătire a materialului pentru extrudere să se numească extruder. Prin e. materialelor pe bază de compuși macromoleculari se obțin conducte, bare, profile diferite, fier etc. Combinarea mașinii de e. cu dispozitive speciale permite obținerea de butelii, izolarea conductelor și a cablurilor electrice etc. În fig. 1 este reprezentată schematic o mașină de e. cu un melc. Materialul alimentat prin pîlnia 5 este preluat de melcul 2, care se rotește în interiorul cilindrului 1 și transportat de melc în lungul canalului elicoidal format între melc și cilindru. Pe parcurs, materialul este adus în stare plas-

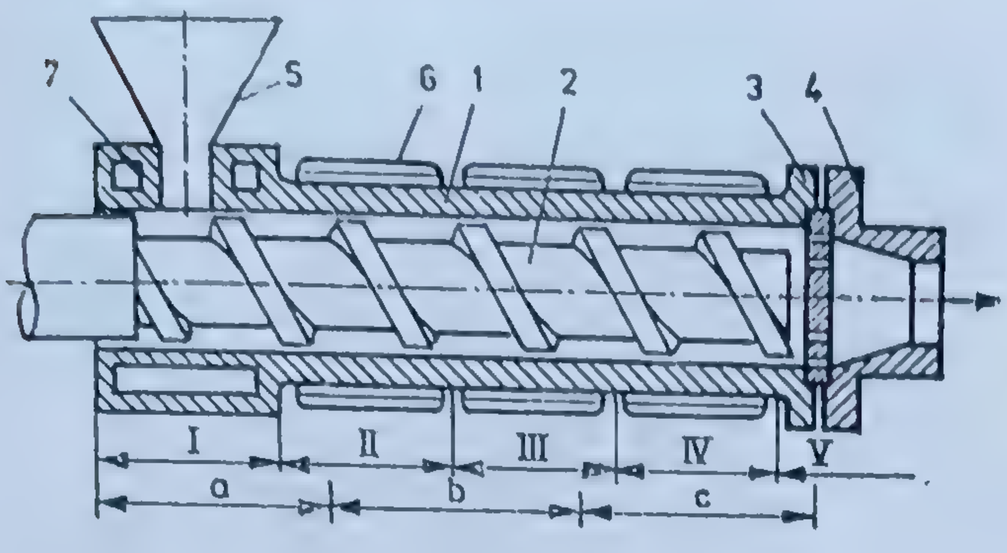


Fig. 1. Schema mașinii de extrudere cu un melc:
1 — cilindru; 2 — melc; 3 — placă cu găuri pentru uniformizarea curgerii; 4 — filieră; 5 — pîlnie de alimentare; 6 — elemente de încălzire; 7 — răcire în zona de alimentare; I—V — zone de temperatură, zone funcționale; *a* — alimentare; *b* — zonă de tranziție în stare plastică; *c* — zonă de pompare.

tică, astfel încît, împins prin placa de uniformizare a curgerii 3, să poată fi format în filiera 4. Materialul în stare plastică care iese din filieră este preluat de un dispozitiv cu funcționare continuă care asigură prelucrarea ulterioară. Cilindrul este temperat din exterior, elementele de reglare a regimului termic fiind dispuse și controlate separat, astfel încît să asigure regimul de temperaturi potrivit materialului prelucrat, procesului de prelucrare ulterioară etc. O mare parte din căldura furnizată materialului este rezultatul frecărilor interne (viscoase) în material și a celor exterioare dintre material, pereții canalului elicoidal și suprafața interioară a cilindrului. Cînd căldura necesară plasticării materialului este furnizată din exterior prin peretele cilindrului de extrudere, regimul se numește regim izoterm, iar cînd încălzirea materialului se efectuează exclusiv pe seama frecării viscoase, regimul este autogen. În extruder, în lungul canalului elicoidal al melcului, datorită variației continue a temperaturii și presiunii are loc o schimbare de stare însoțită de o variație pronunțată a proprietăților fizice ale materialului, ca: densitate, căldură specifică, conductivitate termică, viscozitate, coeficientul de frecare intern în material și extern între material și metal. Forma și dimensiunile constructive ale canalului elicoidal precum și parametrii de regim ai mașinii influențează intensitatea omogenizării materialului. Melcul este piesa esențială a mașinii. Construcția melcului trebuie adaptată fiecărui material supus prelucrării. Împreună cu cilindrul cu care formează cuplul activ al mașinii, melcul îndeplinește o serie de funcțiuni de preluare și transport ale materialului, de aducere a acestuia în stare plastică, de omogenizare și tratament termic adecvat, de transportare a materialului către filieră și de comprimare a materialului prin filieră, posedînd în principal trei zone funcționale (vezi fig. 1): zona de alimentare, zona de tranziție în stare plastică și zona de pompare. Elementele principale ale ansamblului melc-cilindru sînt redate în fig. 2. Pasul melcului poate fi constant crescător sau descrescător, în funcție de condițiile specifice de curgere ale compusului macromolecular supus extruderii. Raportul între volumul unui canal determinat de două spire consecutive în zona de alimentare și volumul unui canal determinat de două spire consecutive în zona de pompare se numește *raport de compresie*. Pentru un melc cu un singur început, cu pas constant și lățime aparentă a spirei de asemenea constantă, cu adîncimea care se micșorează continuu sau discontinuu, raportul de compresie este:

$$R_c = \frac{h_1}{h_2} \qquad (1)$$

în care h_1 și h_2 reprezintă adîncimea canalului melcului la alimentare și, respectiv, în zona de pompare. Raportul între lungimea melcului și diametrul acestuia (L/D) este caracteristica principală care determină, alături de turație, retenția materialului în extruder. Efectul de malaxare al mașinii cu un melc se datorește în special forfecărilor intense cu efect de omogenizare intimă (fig. 2), rezultat al variației vitezelor de forfecare în lungul canalului melcului, datorită următoarelor mișcări principale ale materialului:

a) curgere provocată de împingerea flancului spirei față de care nu se consideră existența frecării, în condițiile unei frecări maxime material-peretele cilindrului;

b) curgerea în direcția de rotație datorită frecărilor între material și flancurile spirelor melcului;

c) curgerea în sens invers sensului de înaintare a materialului prin canalul melcului, care poate fi considerată ca un efect al diferenței de presiune între capul melcului și zona de alimentare (fig. 1). Rezultanta curgerilor *a*, *b*, *c* este principal exprimată de fluxul *f*;

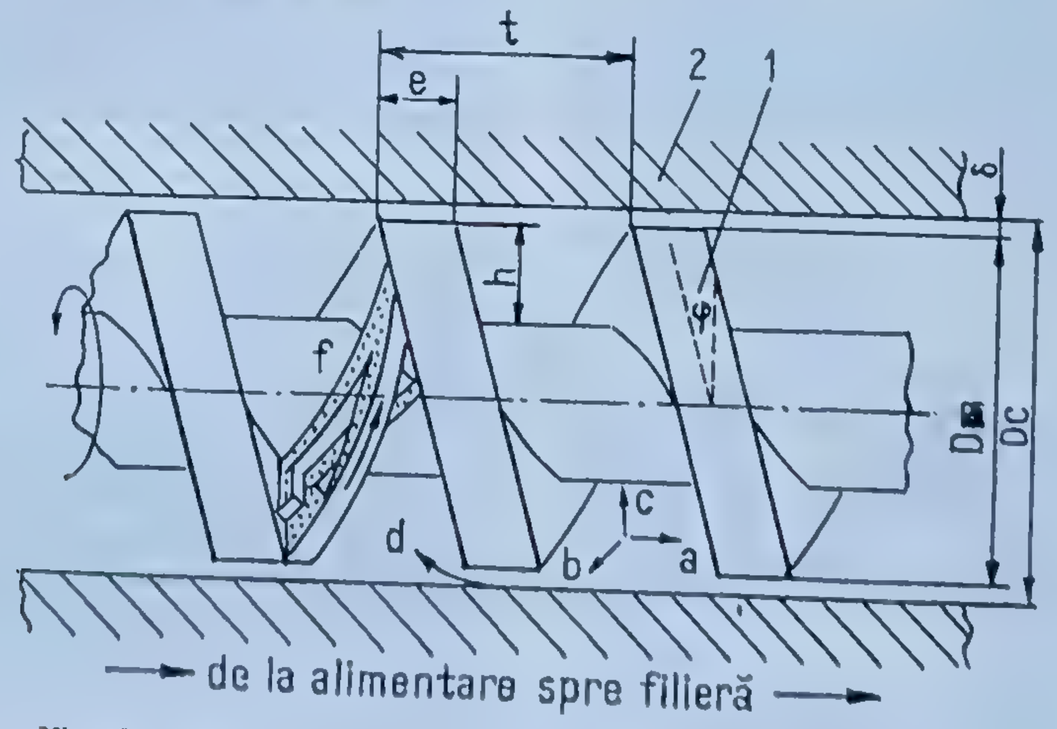


Fig. 2. Elemente principale ale ansamblului melc-cilindri:
1 — melc; 2 — cilindru; *Dm* — diametrul melcului; *Dc* — diametrul cilindrului; δ — jocul în vîrful spirei; *e* — grosimea aparentă a spirei; *t* — pasul aparent al spirei; *h* — înălțimea spirei; *a*, *b*, *c*, *d* — direcții de curgere a materialului supus malaxării; *f* — flux rezultant al mișcărilor *a*, *b*, *c*; φ — unghiul de înclinare al spirei.

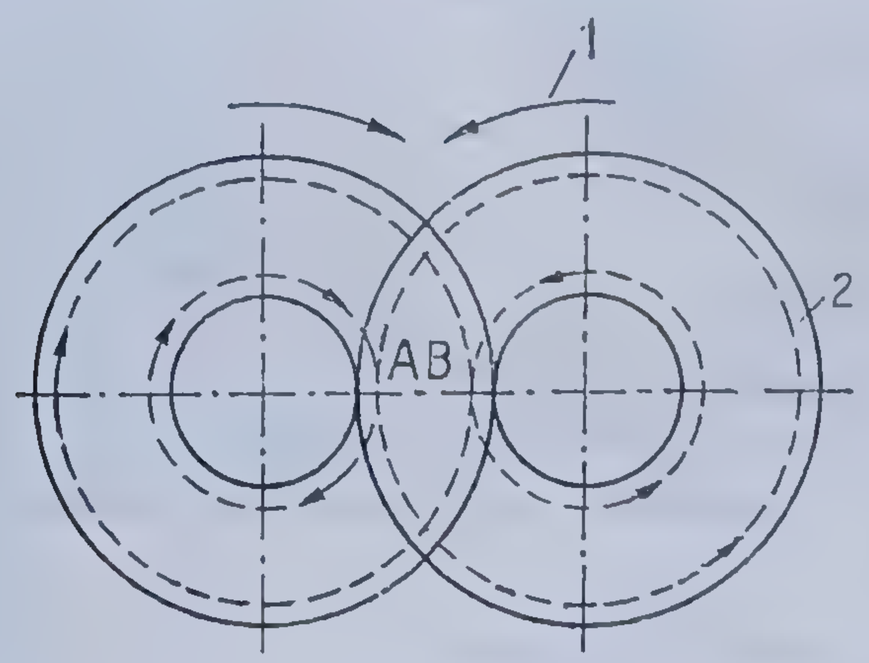


Fig. 3. Schema malaxării la utilajul cu doi melci :
1 — sensul de rotaţie a melcilor ; 2 — mişcarea amestecului ; *A*, *B* — punctele în care viteza minimă a unui melc întîlneşte viteza maximă a celuilalt.

d) curgere peste spiră (debit invers), datorită diferenţelor de presiune dintre două spire consecutive.

În funcţie de tipul de material supus prelucrării şi destinaţia semifabricatului obţinut ca urmare a malaxării şi omogenizării în extruder, utilajele cu melc se construiesc cu geometrii de largă diversificare. Pentru intensificarea fenomenului de malaxare au fost construite maşini *cu mai mulţi melci*. La maşinile *cu doi melci*, melcii se pot roti în acelaşi sens sau în sens opus, urmărindu-se o malaxare intensivă a materialului sub influenţa unei presiuni locale mari, respectiv eforturi de forfecare intense, analog valţurilor (fig. 3). În plus, melcii pot fi prevăzuţi cu zone de interacţiune pe principiu vălţuirii sau al malaxoarelor de tip Banbury. Schiţa constructivă este redată în fig. 4. O răspîndire mai largă o au maşinile cu doi melci cu $L/D = 8...30$. Deşi principial maşinile cu doi melci produc o malaxare eficace, ele sînt mai puţin răspîndite decît maşinile de e. cu un melc datorită greutăţilor în construcţia lor. Maşinile de e. *cu mai mulţi melci* sînt utilizate în operaţia de omogenizare cu pigmenţi, coloranţi, plastifianţi, sau la obţinerea de aliaje macromoleculare (compounduri de polimeri, de exemplu ABS-policarbonat), pentru obţinerea de granule ce vor fi ulterior prelucrate. Deşi în practica actuală a prelucrării elastomerilor pentru amestecare şi compoundare predomină utilajele cu funcţionare discontinuă, folosirea extruderelor care permit obţinerea de amestecuri perfecte înlocuieşte din ce în ce mai mult utilajele clasice. De exemplu, folosirea extruderelor comparativ cu malaxoarele de tip Banbury conduce la creşterea de 3—4 ori a productivităţii, în condiţii de lucru continuu cu economie de energie. Alimentarea extruderului se poate face pentru elastomeri fie cu bandă preîncălzită pe valţ, în acest caz folosindu-se e. cu melc scurt ($L/D = 5$), destinat în special transportului şi compactizării, fie cu alimentarea la rece ($L/D = 10—15$), ansamblul melc-cilindru preluînd şi funcţia de încălzire a materialului. E. în domeniul elastomerilor are o largă răspîndire, în special pentru filtrare, granulare (peletizare), laminare, plasticare, malaxare, regenerare. Deşii compuşii macromoleculari se prelucrează prin e. aproape în exclusivitate cu maşini de e. cu melc, totuşi unele aplicaţii prevăd folosirea *agregatelor de plasticare şi e. fără melc*. E. unor filamente cu toleranţe dimensionale strînse, sau formarea din topituri foarte fluide se realizează cu ajutorul unor maşini de tipul pompelor. *Maşinile de e. cu piston*, cu funcţionare discontinuă, au evoluat în ansambluri de agregate de tipul celor cu agregat de plasticare cu melc şi agregat de e. cu piston.

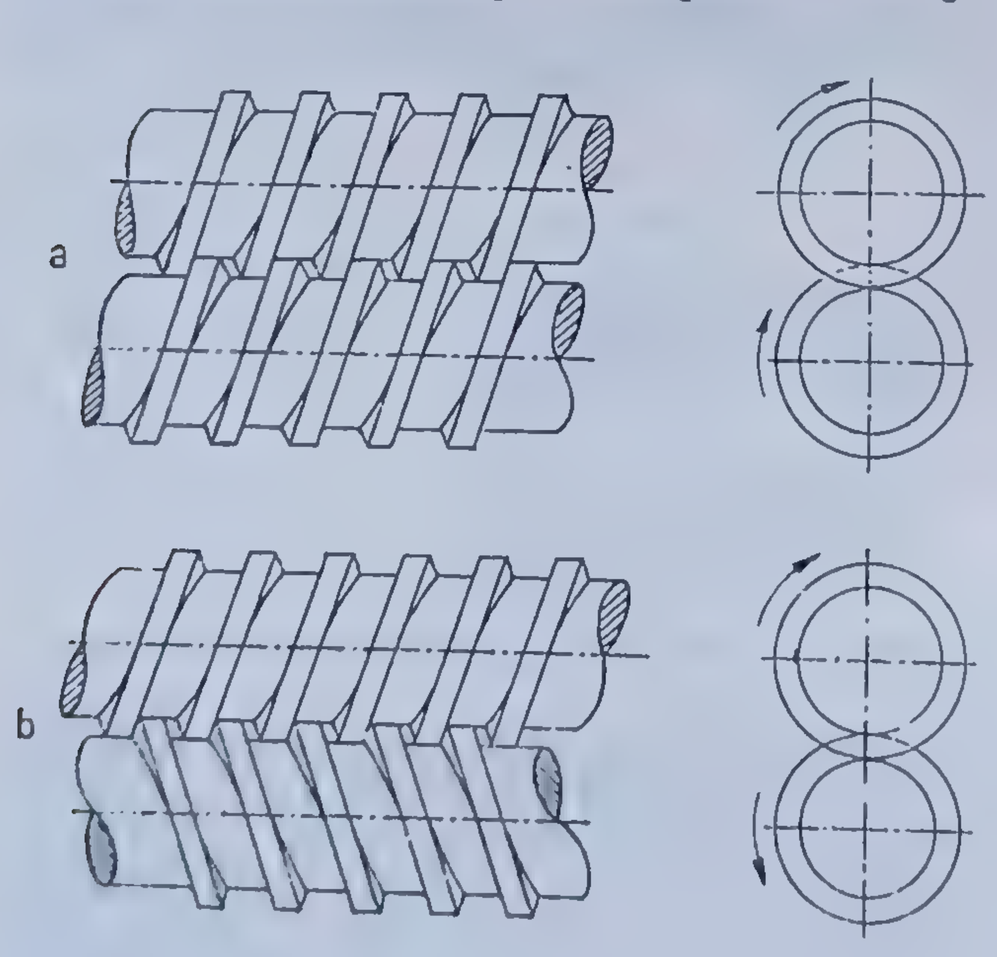


Fig. 4. Principiul constructiv al unui extruder cu doi melci : a — cu rotaţie în acelaşi sens ; b — cu rotaţie în sens contrar.

Agregatul de plasticare-omogenizare-e. bazat pe efectul Weissenberg. Materialele pe bază de compuşi macromoleculari posedă, în afară de viscozitate, şi elasticitate, ceea ce face ca, odată cu eforturile unitare de forfecare să se dezvolte în masa lor şi eforturi unitare normale. Astfel, dacă într-un cilindru, pe fundul căruia se află un material în stare viscoelastică, se introduce un disc, rotirea discului dezvoltă concomitent eforturi de forfecare în material dar şi presiune, care ridică discul. Acesta este efectul Weissenberg. Dacă rotorul se menţine fixat în direcţie axială, topitura este extrusă prin-

tr-un orificiu practicat în cilindru. Folosind acest efect, au fost construite mașini în care materialul este introdus în fanta dintre un rotor care se mișcă cu o viteză determinată și un stator fix. În funcție de turația rotorului și de lățimea fantei, particulele de material sînt expuse unei frecări interne cu atît mai mari, cu cît viteza este mai mare și cu cît deschiderea fantei este mai mică. Datorită acestei frecări, energia mecanică furnizată de mișcarea de rotație se transformă în căldură. În fig. 5 este reprezentat un agregat cu disc

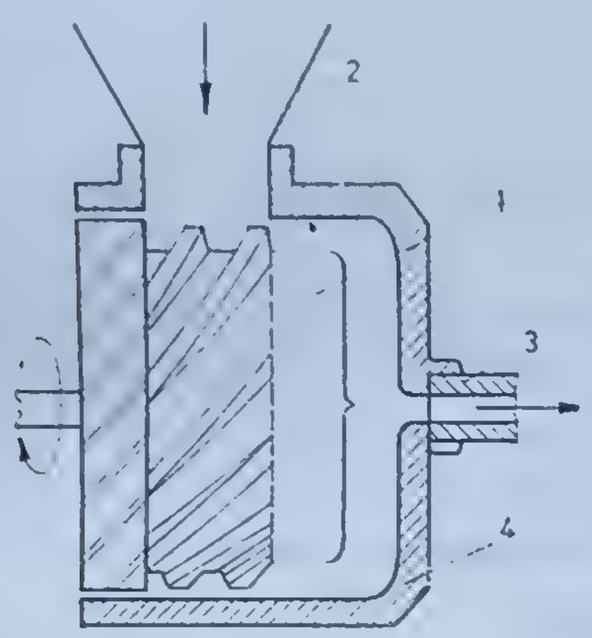


Fig. 5. Agregat de plasticare — extrudere cu disc:
1 — disc; 2 — pîlnie; 3 — filieră; 4 — placă frontală fixă.

rotitor. Discul 1 este prevăzut lateral cu un filet cu un număr mare de începuturi. Materialul alimentat prin pîlnia 2 devine plastic sub acțiunea căldurii rezultate prin frecare. Componenta elastică generează tensiuni normale la direcția de mișcare, presiunea în fața discului crește și materialul este extrus prin filiera 3. Din punct de vedere constructiv, discul rotitor poate avea diverse forme sau poate fi combinat cu melci scurți de preluare. Distanța între disc și placa frontală este între 0,2 și 5 mm, iar turația discului între 50 și 500 rot/min. Construcția și deservirea simplă, posibilitățile deosebite de omogenizare a materialului, timpul de retenție a materialului foarte scurt în comparație cu agregatele cu melc reprezintă principalele avantaje ale mașinii. Pe de altă parte presiunea redusă pe care o dezvoltă această mașină în materialul prelucrat este principala cauză care a frînat folosirea ei pe scară mai largă. Acest dezavantaj poate fi înlăturat prin adaptarea la discul mașinii a unui melc scurt. *Valțul-extruder* (fig. 6) folosește presiunea p, din spațiul de

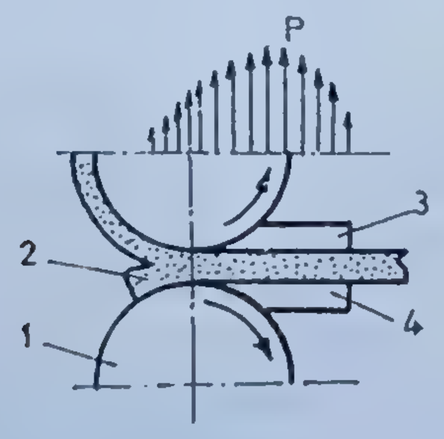


Fig. 6. Principiul de funcționare a valțului extruder.

lucru al valțului, pentru refularea materialului în stare plastică printr-un ajutaj. Se pot obține astfel plăci groase din termoplaste.

Mașina de e. *prin antrenare cu benzi* este prezentată principial în fig. 7. Materialul în stare de curgere este preluat de un transportor cu două benzi care îl antrenează și îl presează prin ajutajul de extrudere.

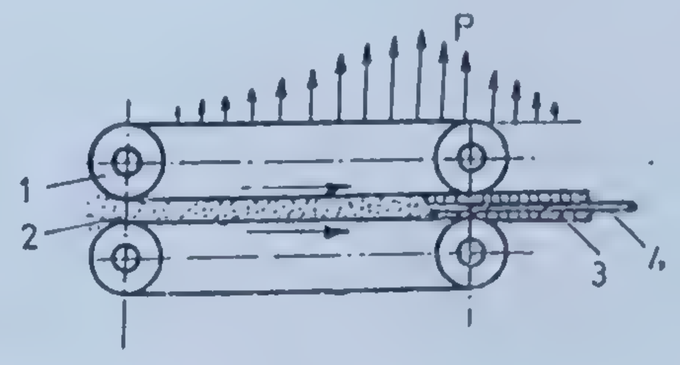


Fig. 7. Principiul de funcționare a extruderului de benzi de antrenare.

O linie tehnologică de e. se compune din mașina de e. și utilajul auxiliar, necesar condiționării extrudatului. După malaxare, care are loc datorită cuplului activ melc-cilindru, materialul în stare plastică este trecut printr-o placă cu găuri, necesară în principal transformării curgerii circulare imprimate de rotirea melcului într-o curgere uniformă în direcția axei melcului. Pentru o omogenizare superioară poate fi folosită și o sită sau un pachet de site, montate înaintea plăcii cu găuri. Această sită poate reține și eventualele particule neînmuiate de material sau eventualele impurități din acesta. În continuare, materialul în stare plastică este forțat să treacă printr-o filieră, de formă dorită. În general, capul de e. (filiera) este format dintr-o serie de ajutaje (spații de trecere a materialului), care au o anumită rezistență hidraulică. Pentru ansamblul melc-cilindru dependența între presiunea obținută pentru o turație dată și debitul de material este exprimată prin relația:

$$Q = a \cdot \bar{n} - b \cdot P \qquad (2)$$

unde: Q este debitul volumic, cm³/s; $\bar{n}$ — turația melcului, rot/s; P — presiunea obținută la capul melcului, în daN/cm²; a — o mărime dependentă de forma geometrică a melcului, în cm³; b — o mărime dependentă de forma geometrică a melcului și viscozitatea aparentă a materialului în canal, în cm⁵/daN.s. Această dependență este exprimată grafic prin dreptele n din fig. 8. Punctele q_1 și q_2 corespund condițiilor de lucru fără cap de e., cînd $P = 0$, iar punctele p_1, p_2 corespund condițiilor de blocare a ieșirii extruderului, cînd debitul devine $Q = 0$ și presiunea maximă. Pentru pierderea de presiune în suita de ajutaje ale capului de e., dependența

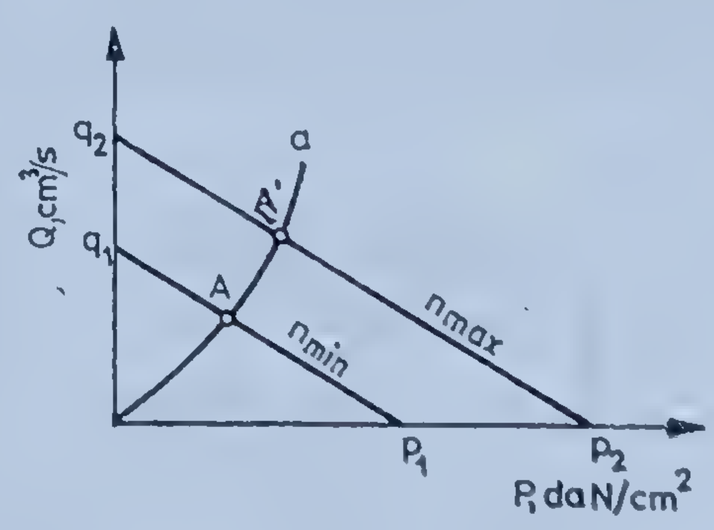


Fig. 8. Caracteristicile mașinii de extrudere în unitate funcțională cu filiera; n caracteristici ale ansamblului melc-cilindru pentru turațiile minimă și maximă:
a — caracteristica filierei; A, A' — puncte de lucru ale mașinii date.

între debit și presiune este exprimată de relația :

$$P = KQ^n \qquad (3)$$

în care : K și n sînt factori caracteristici care depind de dimensiunile ajutajului și de caracteristicile de curgere nenewtoniană a materialului. Grafic, în fig. 8 această dependență este reprezentată de curba *a*. Debitul mașinii, echipată cu cap de e. de rezistență hidraulică dată, rezultă din intersectarea caracteristicilor *n* ale ansamblului melc-cilindru cu caracteristica *a* a capului de e. (punctele A, A′ din fig. 8). Omogenitatea materialului care ajunge în capul de e. se datorește efectului de malaxare pe care îl exercită melcul. La debit relativ mare și presiune mică, efectul de omogenizare este insuficient. În fig. 9 curba O delimitează domeniul

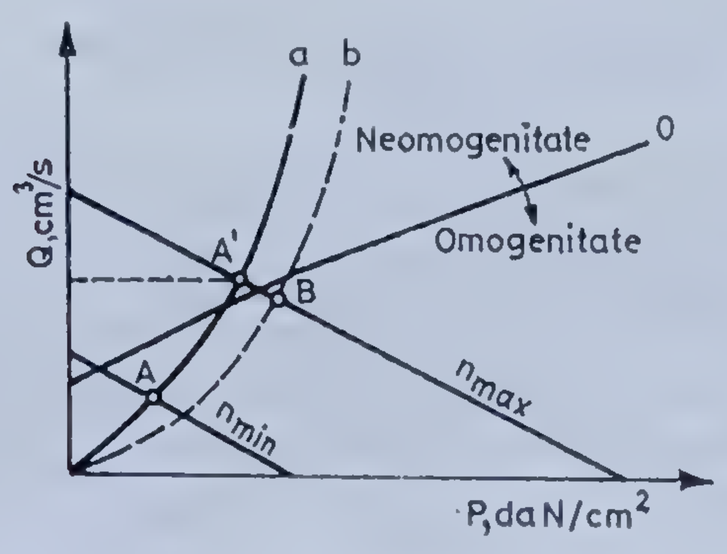


Fig. 9. Domenii de omogenizare :
o — limita de omogenizare ; *a* — caracteristica filierei ; *b* — caracteristica modificată.

omogenizării insuficiente, de cel al omogenizării corespunzătoare. Pentru caracteristica filierei *a*, se observă că, pentru punctul de debit maxim A′, materialul va fi neomogen. Pentru a lucra în condiții optime este necesară modificarea caracteristicii filierei *a* în *b* cu punctul de lucru B aflat în domeniul de omogenizare corespunzătoare. Aceasta se realizează fie prin schimbarea filierei, fie prin introducerea unor rezistențe suplimentare adecvate între melc și capul de e., ca de exemplu pachetele de site. Mașina de e. cu doi melci lucrează ca o pompă volumică care debitează la o presiune egală cu rezistența hidraulică a capului de e. Spre deosebire de mașina cu un melc, debitul este independent de presiune, fiind direct proporțional cu turația melcilor. Din diagrama prezentată în fig. 10 se constată că, indiferent de caracteristica filierei, debitul rămîne același. În general, alimentarea extruderului poate fi efectuată cu compounduri sub formă de pulbere sau granulate, în funcție de geometria melcului. Pentru elastomeri, în mod uzual alimentarea extruderului se efectuează cu benzi preîncălzite pe valț. În cazul alimentării la rece, funcția de preîncălzire trebuind să fie preluată de melc, este necesar să se folosească un melc caracterizat de un raport *L/D* majorat. Pentru ca produsul să-și păstreze forma obținută prin e. sau pentru ca să capete o anumită formă derivată din profilul extrus sînt necesare agregate auxiliare specifice pentru fiecare grupă de produse (țevi, izolații de conductori electrici, foi, butelii, fire etc.). Agregatele auxiliare sînt astfel concepute încît permit prelucrarea continuă a materialelor.

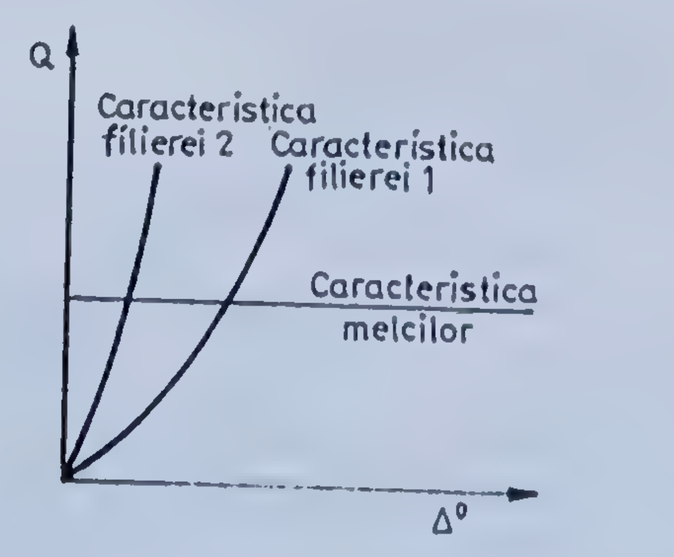


Fig. 10. Diagrama debit-presiune la mașina de extrudere cu doi melci.

E. pentru granulare. Prin granulare se urmărește condiționarea materialelor pe bază de compuși macromoleculari, sub formă de corpuri geometrice mici, ușor de manipulat și de depozitat, cu o bună curgere în vrac, necesară alimentării mașinilor pentru prelucrarea ulterioară. Pentru ca aceste granule să poată prelua temperatura stării plastice într-un timp cît mai scurt, este necesar ca suprafața lor specifică să fie cît mai mare, greutatea volumetrică cît mai ridicată și distribuția dimensională cît mai strînsă. Cele mai uzuale forme sînt paralelipipedele cu laturi de 2—5 mm, cilindrii cu diametrul și lungimea de 1—5 mm sau lentilele cu diametrul de 3—5 mm și grosimea de 0,2—2 mm. Compoundurile de cauciuc se granulează în aceleași scopuri, în granule cilindrice cu diametrul și înălțimea de cca 15 mm, numite peleți. În principiu, compoundurile preparate, în principal, pe utilaje cu melc, sînt extruse în stare plastică printr-o placă cu găuri sub formă de baghete, care sînt tăiate fie imediat în stare plastică cu ajutorul unor cuțite rotative (fig. 11 b), fie după o răcire prealabilă (fig. 11 d) folosind dispozitive de

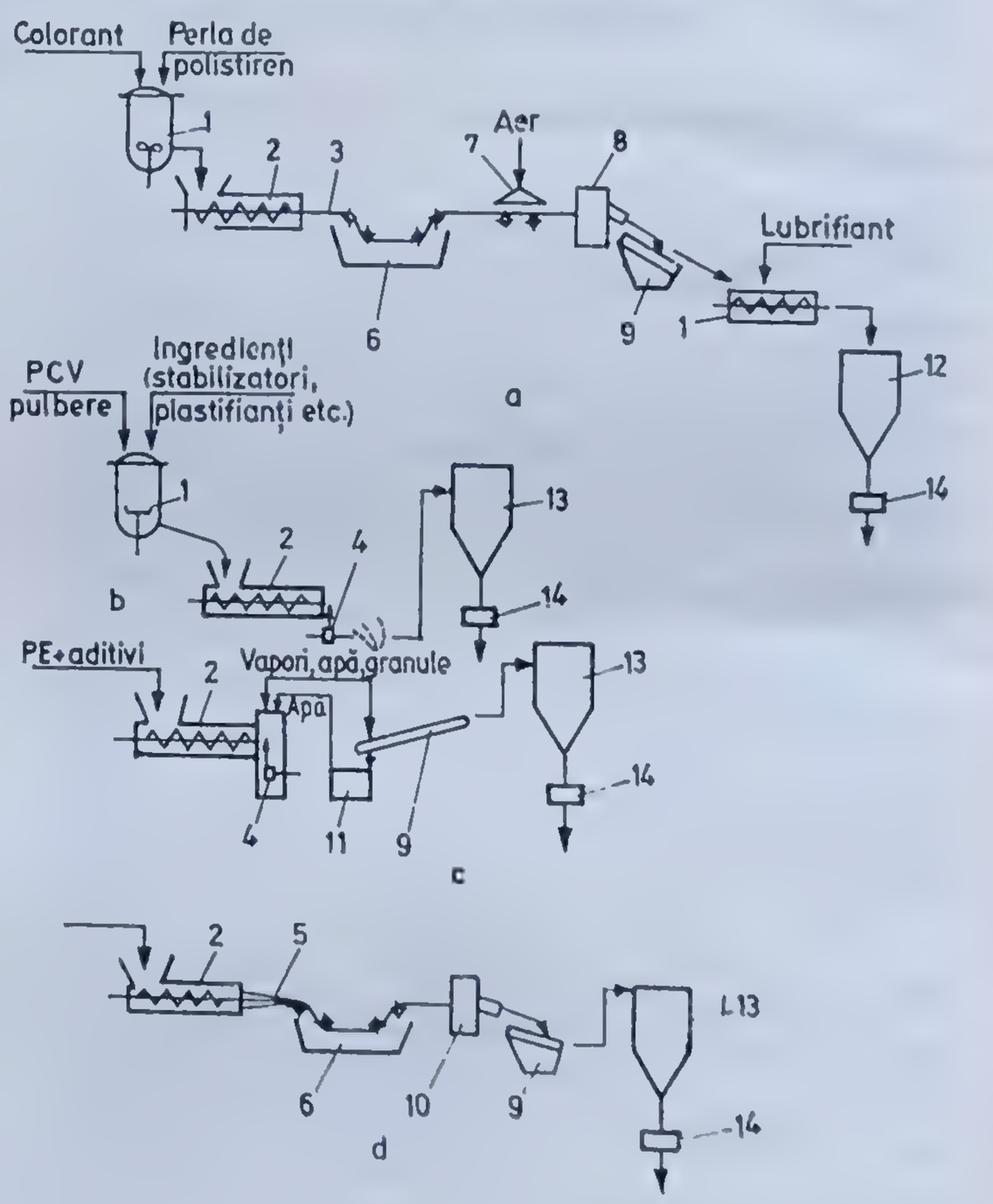


Fig. 11. Extrudere—granulare :
a — din banda extrusă sau vălțuită ; *b* — granulare în stare plastică în curent de aer ; *c* — granulare în stare plastică în curent de apă ; *d* — granulare din baghete extruse ; 1 — amestecător ; 2 — extrudere ; 3 — bandă extrusă ; 4 — cuțit rotativ ; 5 — baghete extruse ; 6 — baie de răcire ; 7 — uscare cu aer ; 8 — granulator din bandă ; 9 — sită vibratoare ; 10 — granulator de baghete ; 11 — rezervor de apă ; 12 — siloz ; 13 — ciclon ; 14 — cîntar-dozator pentru însăcuire.

granulare adecvate. Tăierea în stare plastică la suprafața plăcii cu găuri se face, în funcție de natura materialului, sub un curent de aer sau de apă. La tăierea în curent de aer, granulele sînt transportate pneumatic într-un ciclon de separare. În curent de apă, granulele necesită un transport pe o sită vibratoare pentru separarea apei, căldura păstrată asigurînd uscarea granulelor, care în continuare sînt transportate pneumatic într-un ciclon. Pentru obținerea granulelor paralelipipedice, în locul baghetelor se pot extrude benzi care sînt tăiate cu ajutorul unui granulator din bandă, după o răcire prealabilă. În cazul granulării elastomerilor, pentru evitarea lipirii în masă în timpul depozitării, granulele trebuie tratate antiadeziv. În fig. 11 sînt prezentate cîteva scheme de obținere a granulelor. Varianta *a* este exemplificată pentru obținerea granulelor de polistiren colorate. Variantele *b* și *c* se referă la granularea în stare plastică în curent de aer și, respectiv de apă, iar varianta *d* la granularea din baghete extruse și răcite.

Obținerea firelor și benzilor etirate. Firele și benzile etirate sînt larg utilizate în diverse domenii, ca de exemplu: la obținerea aței și plaselor de pescuit, a periilor, a țesăturilor pentru mobilă, a sacilor, la izolarea conductorilor electrici, la obținerea înlocuitorilor de fier pentru balotare etc. Firele și benzile etirate se pot fabrica din: poliamide, polistiren, polietilenă, polipropenă, policlorură de vinil plastifiată, policlorură de viniliden etc. Etirarea constă în întinderea firelor (benzilor) extruse (fig. 12) încălzite în apă sau în aer la o temperatură corespunzătoare intervalului de înmuiere. După etirare, firele (benzile) sînt răcite cu aer sau cu apă și apoi sînt înfășurate. Raportul vitezelor periferice ale celor două grupe de role 4 și 3 este numit raport de etirare. Etirarea produce o orientare a catenelor macromoleculare în direcția de acționare a forței de alungire, ceea ce determină creșterea rezistenței la tracțiune a firelor (benzilor). Orientarea macromoleculelor creează tensiuni interne care au ca efect o instabilitate dimensională a firelor (benzilor) în timp. Pentru a se evita această instabilitate între stația de etirare și dispozitivul de înfășurare se intercalează un grup de role de stabilizare cu viteză de tragere inferioară vitezei rolelor de etirare. Între rolele de etirare și rolele de stabilizare se plasează un tunel sau o baie de încălzire a cărui temperatură, reglată cu precizie, permite destinderea macromoleculelor fără a modifica calitatea obținută la etirare.

Obținerea barelor. Barele din materiale plastice sînt semifabricate necesare confecționării de utilaje, sau executării prin așchiere a ventilelor, a presetupelor, a lagărelor etc. Pentru obținerea barelor se folosesc mașini de extrudere cu debit mare, cu diametrul melcului cît mai apropiat de cel al barei de fabricat. Materialul este debitat printr-o filieră cilindrică 1 într-un dispozitiv de calibrare 3 intens răcit, urmat de o baie de apă caldă 4 (fig. 13), în final bara fiind preluată de un dispozitiv de tragere cu role sau cu șenile.

Obținerea conductelor rigide și flexibile. Conductele rigide și flexibile (tuburi, furtune) din materiale termoplastice și elastomeri au o largă aplicare cu rezultate bune în cele mai diferite sectoare ale economiei, agriculturii, construcției de mașini, construcției de locuințe (conducte de apă rece, conducte de scurgere a apelor reziduale, tuburi pentru instalațiile electrice), industria chimică etc. Schema de principiu a unei instalații de obținere a conductelor rigide este redată în fig. 14. Materialul omogenizat fizic și termic în mașina de e. 1 este presat printr-o filieră cu fantă inelară cu dimensiuni

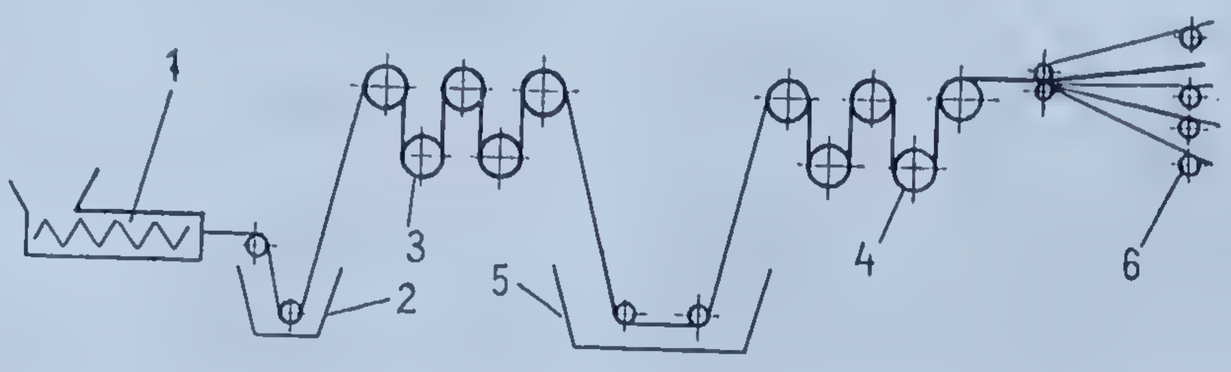


Fig. 12. Schema de principiu pentru obținerea firelor (benzilor) etirate:
1 — extruder; 2 — baie de răcire; 3 — role de reținere; 4 — role de etirare; 5 — baie de încălzire; 6 — înfășurare.

apropiate de dimensiunea conductei. Concepția constructivă a filierelor este foarte variată.

Obținerea profilelor. Fluxul tehnologic este cel prezentat pentru obținerea tuburilor rigide. Dornul și duza se modifică corespunzător profilului necesar a fi obținut. Calibrarea se realizează principial asemănător calibrării cu vid a conductelor rigide, intercalîndu-se zone de vidare și răcire.

Pentru obținerea profilelor de diferite secțiuni din materiale plastificate sau elastomerice, respectiv flexibile (șnu-

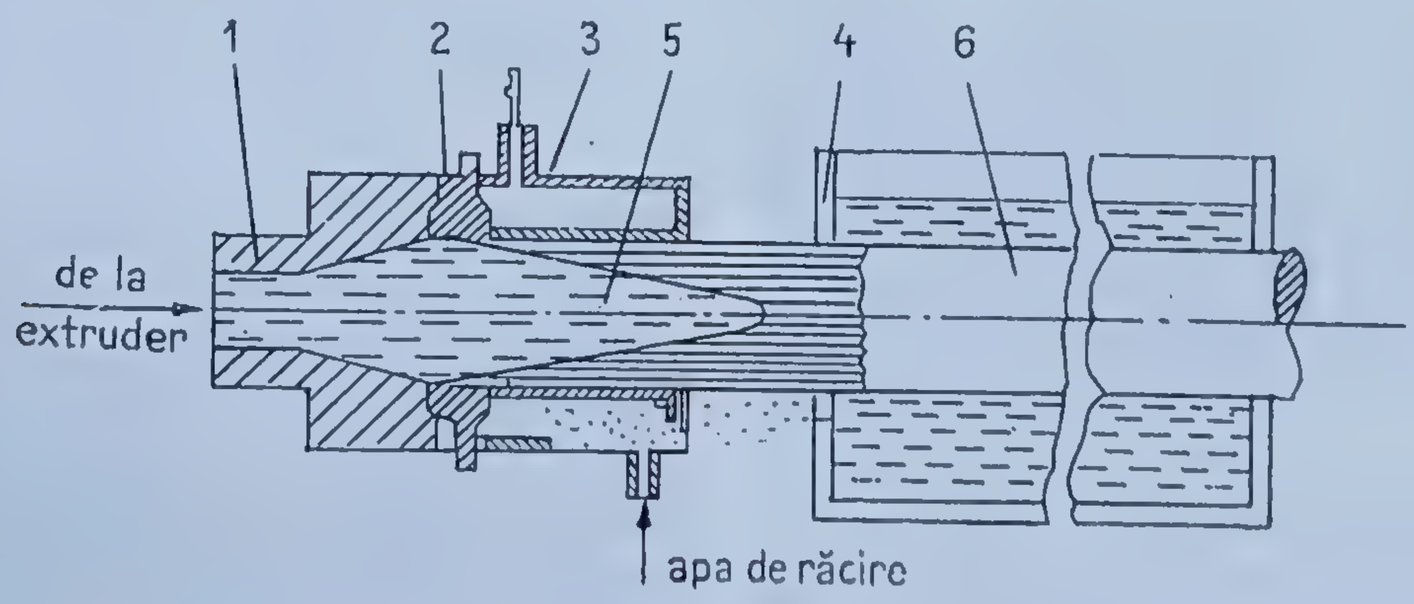


Fig. 13. Extruderea barelor:
1 — filieră; 2 — izolație termică; 3 — calibror; 4 — baie de răcire; 5 — topitură; 6 — bară.

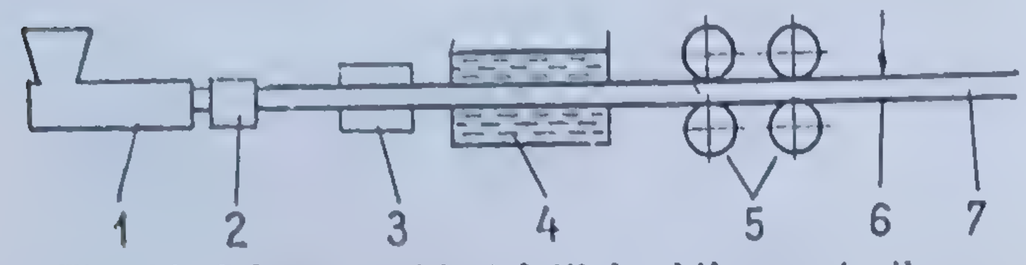


Fig. 14. Schema unei instalații de obținere a țevilor:
1 — extruder; 2 — cap de extrudere cu fantă inelară; 3 — calibror; 4 — baie de răcire; 5 — trăgător; 6 — dispozitiv de tăiere; 7 — conductă.

ruri, garnituri), calibrarea nu necesită un dispozitiv special. Răcirea articolelor extruse de dimensiuni mici se face cu aer, iar a celor mai groase, cu apă sau suspensie antiadezivă. **Obținerea conductelor armate cu inserții.** Armarea conductelor flexibile cu inserții textile sau metalice permite obținerea unor produse utilizabile pentru transportul fluidelor sub presiune. În principiu, aceste conducte (tuburi armate, furtune) sînt compuse din două straturi de material termoplastic sau elastomer, în care se găsește inserția textilă sau metalică. Stratul interior, denumit în mod curent inimă, care trebuie să asigure impermeabilitate și rezistență la mediul ce trebuie transportat, se obține prin e., ca în cazul fabricării conductelor nearmate. Pe acest strat se realizează inserția textilă sau metalică, ansamblul fiind acoperit cu stratul exterior, care are rolul de a asigura rezistența la uzură, agenții externi și intemperii. Acoperirea exterioară se face ca și în cazul izolării conductorilor electrici folosind în linie un extruder dotat cu cap de extrudere în echer. **Obținerea foilor și plăcilor plane.** Pentru obținerea foliilor se folosește o fantă dreptunghiulară („fantă lată") cu ajutorul căreia materialele pe bază de compuși macromoleculari pot fi extruse sub formă de foi sau plăci.

Folii tubulare. Procedeul de obținere a foliilor prin e.-suflare permite obținerea de folii cu grosimi de ordinul micronilor, pînă la grosimi de ordinul zecimilor de milimetru. Procedeul este deosebit de dezvoltat, mai ales în domeniul producerii foliilor din polietilenă. În fig. 15 este prezentată, principial, instalația de obținere a foliilor prin e.-suflare cu filieră cu ajutaj inelar în echer sau orizontal. În prima fază se obține un profil circular, sub formă de tub, care este supus în stare de curgere unei operații de întindere prin mărimea diametrului cu ajutorul aerului comprimat, introdus în interiorul tubului. Cu ajutorul plăcilor de aplatisare 4, folia tubulară (pantalonul) 3 este aplatizată și preluată de role de tragere-aplatizare 5, ca ulterior să fie înfășurată sub formă de bobină 6. Prin mărirea vitezei de tragere se obține o etirare longitudinală, iar prin mărirea diametrului, ca urmare a variației presiunii de aer exercitată în interiorul tubului, se obține o etirare transversală, realizîndu-se astfel grosimea dorită a foliei. Acest proces se numește proces de etirare bidimensională. Pentru obținerea acelorași proprietăți de rezistență a foliei pe direcția de curgere și perpendicular pe direcția de curgere, este necesar ca etirarea transversală să fie egală cu etirarea longitudinală. Gradul de etirare transversală se exprimă prin raportul de suflare, care este raportul între diametrul tubului suflat și diametrul fantei de e. Raportul de suflare este cuprins între 2 : 1 și 3 : 1. Rolul plăcilor de ghidare-aplatisare este de a transforma folia tubulară în folie plană. Neuniformitățile de grosime ale foliei pot conduce prin suprapunere la variații mari ale diametrului bobinei de folie în lungul generatoarei acesteia. Pentru remedierea acestei deficiențe se folosesc extrudere rotative, sisteme de tragere rotative sau capete de e. rotative, astfel concepute încît, pe tot parcursul e., neuniformitățile de grosime ale foliei se repartizează elicoidal pe tubul extrus respectiv se repartizează în fiece moment în alt punct al bobinei de folie, obținîndu-se bobine uniform rolate. Productivitatea instalațiilor este limitată de posibilitatea de răcire a foliei tubulare. Dintre toți agenții termici de răcire, cel mai avantajos este aerul, deși are o capacitate termică scăzută și o conductivitate slabă,

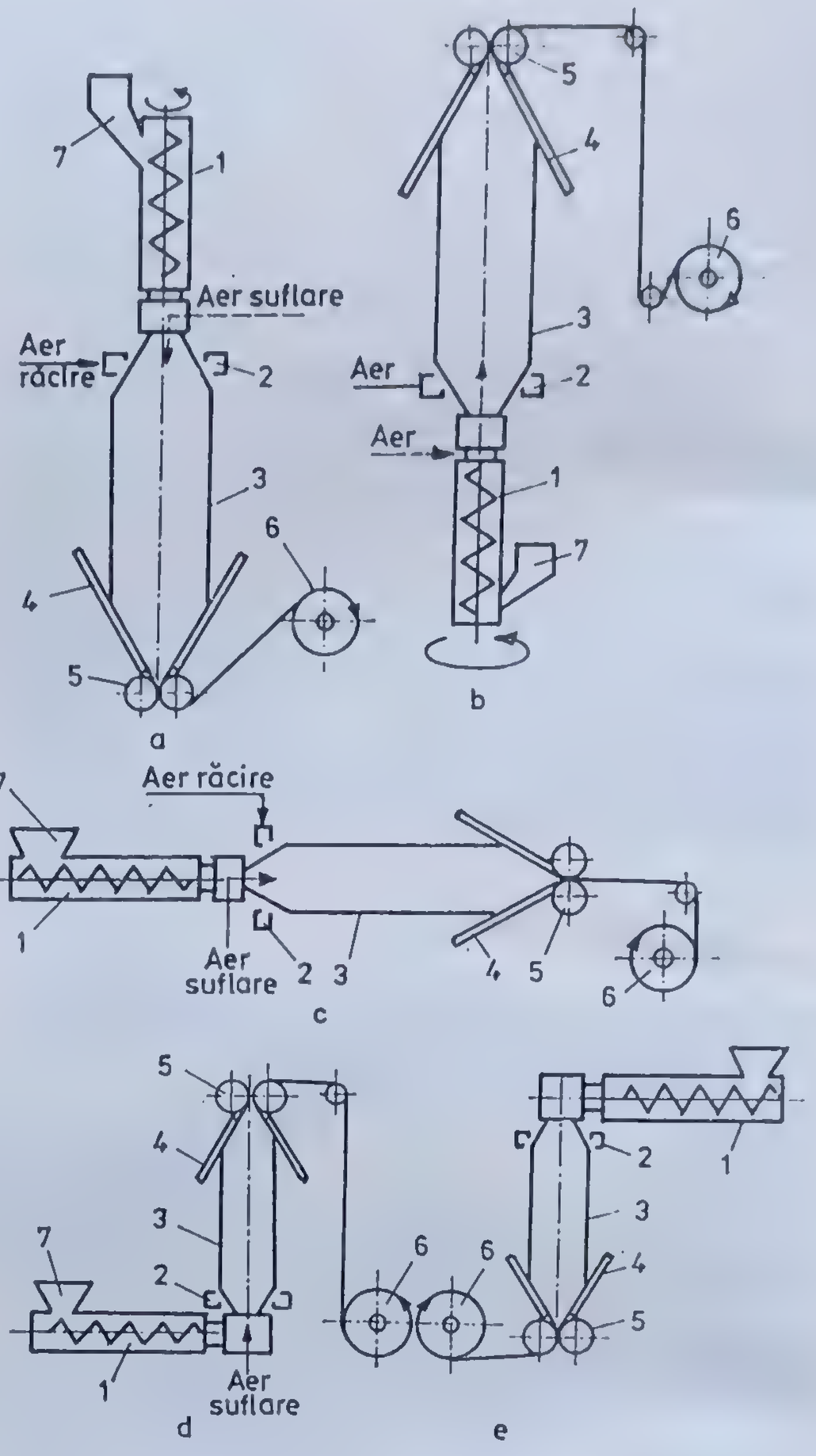


Fig. 15. Diferite instalații de extrudere—suflare:
a — extrudere verticală de sus în jos cu extruder vertical; *b* — extrudere verticală de jos în sus cu extruder vertical; *c* — extrudere orizontală; *d* — extrudere verticală de jos în sus cu extruder orizontal; *e* — extrudere verticală de sus în jos cu extruder orizontal; 1 — extruder; 2 — inel de suflare a aerului de răcire; 3 — folie tubulară; 4 — plăci de aplatisare; 5 — cilindri de tragere—aplatisare; 6 — rolă de înfășurare; 7 — pîlnie de alimentare.

dar permite o conducere ușoară a procesului. Deși printr-o reducere a temperaturii aerului de răcire cu cca 10°C se obține o mărire a vitezei de e. cu 8—12%, utilizarea aerului refrigerat nu justifică investițiile necesare. Răcirea se poate efectua și/sau pe film de apă prin e. directă în baie de apă, dar toleranțele de grosime nu sînt corespunzătoare, iar rezistența foliei mai slabă, datorită împiedicării etirării transversale, în schimb se obține luciu și transparență înaltă, prin înghețarea structurii amorfe a topiturii. Procedeul de e. pe film de apă se aplică în special la obținerea filmelor din polipropilenă. E. se face de sus în jos, locul inelului de suflare a aerului de răcire fiind luat de un inel alimentat cu apă, astfel încît să crească un film de apă pe care este răcit tubul suflat.

Folii multistrat. În funcție de domeniul de folosire, foliile trebuie să aibă anumite proprietăți ca permeabilitate sau impermeabilitate la gaze și vapori de apă, transparență sau opacitate, rezistență la frig, sudabilitate, stabilitate chimică, stabilitate la agenți atmosferici, cost redus etc. În unele aplicații este necesar a se cumula mai multe din proprietățile arătate, această cerință realizîndu-se prin reunirea mai multor tipuri de materiale cu proprietăți specifice, într-o singură folie multistrat. În principal, se obțin folii multistrat prin e. din polietilenă, polipropilenă, copolimeri etenă-acetat de vinil, polistiren, poliamide. Foliile multistrat pot fi compuse din același material sau din materiale diferite. În cazul aceluiași material, foliile multistrat prezintă rezistențe superioare în comparație cu folia simplă de aceeași grosime și o permeabilitate scăzută, datorită faptului că eventualele defecte sau micropori ai unui strat sînt acoperite de celălalt strat. În cazul materialelor diferite se cumulează proprietățile individuale (de exemplu posibilitatea de termoformare a poliamidei cu sudabilitatea cu electrod cald a polietilenei). O problemă deosebită în obținerea foliilor multistrat o constituie adeziunea diferitelor straturi de materiale care compun foliile. Dacă materialele folosite au structuri compatibile din punctul de vedere al adezivității, atunci lipirea straturilor are loc direct la e., ca urmare a efectului căldurii și presiunii. În caz de incompatibilitate este necesară folosirea adezivilor sau activarea în alt mod a suprafețelor. Pentru obținerea foliilor multistrat se aplică procedee de dublare, triplare etc. și e. simultană. În procedeele de dublare, triplare etc. se pot folosi suporturi diverse (hîrtie, țesături textile etc.), iar acoperirea (cașerarea) se realizează prin extrudere cu fantă lată.

Folii termocontractibile. În intervalul de temperatură în care polimerii au comportare termoelastică, deformațiile la care sînt supuși produc orientări ale macromoleculelor, care, după răcire, se mențin păstrînd tensiuni interne în material. Dacă materialul este reîncălzit, tensiunile interne tind să se relaxeze, anulînd totodată aproape integral deformațiile anterior aplicate foliei. Procesul stă la baza unei tehnologii, care, în ultimii ani, a luat o extindere foarte mare, ca bază a unui nou sistem de ambalare. Acest sistem constă în folosirea unor folii, denumite termoretractibile, sau termocontractibile, obținute prin orientare și care, prin încălzire, scurt timp, se contractă prin eliberarea tensiunilor interne și tind să revină la dimensiunile anterioare orientării, obținîndu-se o ambalare etanșă și elastică a produsului ambalat. Prin etirarea bidimensională, pe lîngă fenomenul de termocontracție apar proprietăți deosebite ale filmelor: crește rezistența (se pot obține folii subțiri cu rezistență similară foliilor groase), crește impermeabilitatea la vapori și gaze etc. În principiu, procesul tehnologic de obținere a filmelor termocontractibile cuprinde următoarele faze:
— extruderea unui film prin procedee obișnuite (e. inelară sau cu fantă lată);
— încălzirea filmului pînă în domeniul termoelastic;
— etirarea bidimensională prin procedee diverse;
— răcirea filmului orientat prin „înghețarea" structurii tensionale.

Tehnologia de e.-suflare realizează în mod inevitabil o anumită orientare, ca urmare a umflării tubului extrus și implicit o anumită contractibilitate. Pentru polietilenă se pot obține astfel folii termocontractibile și printr-o singură suflare pe utilaje obișnuite. Este necesar însă să se amplifice gradul de bietirare prin creșterea raportului de suflare. Foliile termocontractibile pot fi folosite atît pentru ambalarea produselor unitare, cît și pentru ambalarea mai multor unități (sticle, borcane, cutii de conserve, saci) așezate în stive (grupare). Prin grupare se elimină ambalajele costisitoare, se permite paletizarea în condiții deosebite de eficacitate economică și tehnică. Produsele (în cazul ambalării) sau coletele (în cazul grupării) se învelesc în folie termocontractibilă care se sudează pentru etanșare, după care se introduce în tuneluri cu temperatură controlată, unde are loc termocontracția.

E.-termoformare în matrițe închise. Obținerea corpurilor cave. Principiul obținerii corpurilor cave se bazează pe e. unui tub din material termoplastic și introducerea acestuia într-o matriță de formare, unde, cu ajutorul aerului comprimat (3—6 daN/cm²) este mulat pe pereții formei și răcit. Prin acest procedeu se pot obține butelii, canistre, butoaie, recipienți pînă la 2000 l etc. În general se folosesc mașini de e. cu un melc. După modul cum se efectuează suflarea tubului extrus se întîlnesc, în principal, trei variante: suflarea prin dorn separat, suflarea cu ac lateral și suflarea prin dornul filierei de extrudere (ca în cazul foilor suflate sau a tuburilor gofrate). *Suflarea prin dorn separat* (fig. 16). Tubul este extrus de sus în jos astfel încît să îmbrace dornul 4 (fig. 16.a). Matrița de formare se închide (fig. 16.b), după care se introduce aerul pentru mularea tubului extrus pe pereții formei (fig. 16.c). După răcire cu ajutorul apei, care circulă prin canalele de răcire 6, matrița de formare se deschide (fig. 16.d) și articolul finit este evacuat. *Suflarea cu ac lateral* (fig. 17). Procedeul diferă de suflarea cu dorn, prin

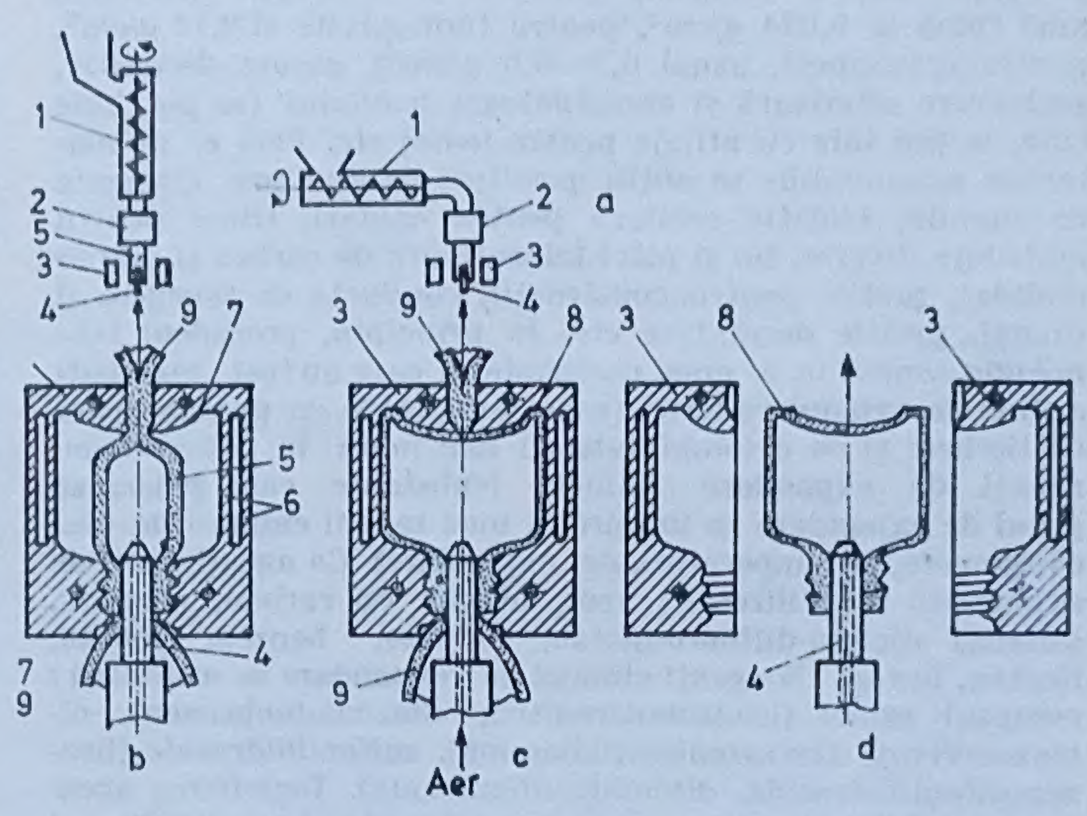


Fig. 16. Suflare prin dorn separat:

a — extrudere; *b* — închiderea matriței; *c* — suflare cu aer și răcire; *d* — deschiderea matriței și evacuarea articolului; 1 — extruder; 2 — cap de extrudere; 3 — matriță de formare prin suflare; 4 — dorn de suflare a aerului; 5 — tub extrus; 6 — canale de răcire a matriței; 7 — cuțite pentru debavurare; 8 — butelia mulată pe pereții matriței; 9 — bavură.

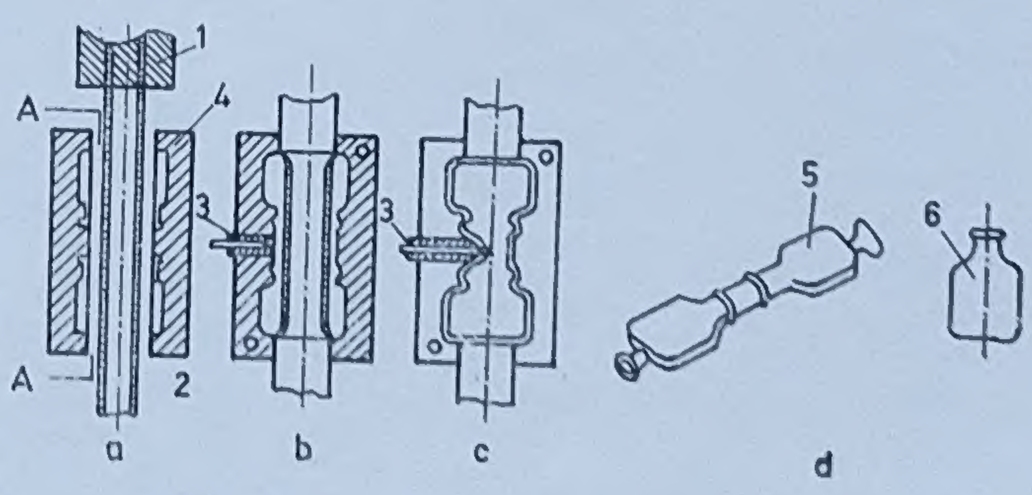


Fig. 17. Suflare cu ac lateral:

a — extruderea tubului; *b* — închiderea matriței; *c* — pătrunderea acului, suflare—răcire; *d* — evacuare articol; *e* — debavurare; 1 — filieră; 2 — tub extrus; 3 — ac hipodermic; 4 — matriță; 5 — articol nefinisat; 6 — articol finisat.

Folii multistrat. În funcție de domeniul de folosire, foliile trebuie să aibă anumite proprietăți ca permeabilitate sau impermeabilitate la gaze și vapori de apă, transparență sau opacitate, rezistență la frig, sudabilitate, stabilitate chimică, stabilitate la agenți atmosferici, cost redus etc. În unele aplicații este necesar a se cumula mai multe din proprietățile arătate, această cerință realizîndu-se prin reunirea mai multor tipuri de materiale cu proprietăți specifice, într-o singură folie multistrat. În principal, se obțin folii multistrat prin e. din polietilenă, polipropilenă, copolimeri etenă-acetat de vinil, polistiren, poliamide. Foliile multistrat pot fi compuse din același material sau din materiale diferite. În cazul aceluiași material, foliile multistrat prezintă rezistențe superioare în comparație cu folia simplă de aceeași grosime și o permeabilitate scăzută, datorită faptului că eventualele defecte sau micropori ai unui strat sînt acoperite de celălalt strat. În cazul materialelor diferite se cumulează proprietățile individuale (de exemplu posibilitatea de termoformare a poliamidei cu sudabilitatea cu electrod cald a polietilenei). O problemă deosebită în obținerea foliilor multistrat o constituie adeziunea diferitelor straturi de materiale care compun foliile. Dacă materialele folosite au structuri compatibile din punctul de vedere al adezivității, atunci lipirea straturilor are loc direct la e., ca urmare a efectului căldurii și presiunii. În caz de incompatibilitate este necesară folosirea adezivilor sau activarea în alt mod a suprafețelor. Pentru obținerea foliilor multistrat se aplică procedee de dublare, triplare etc. și e. simultană. În procedeele de dublare, triplare etc. se pot folosi suporturi diverse (hîrtie, țesături textile etc.), iar acoperirea (cașerarea) se realizează prin extrudere cu fantă lată.

Folii termocontractibile. În intervalul de temperatură în care polimerii au comportare termoelastică, deformațiile la care sînt supuși produc orientări ale macromoleculelor, care, după răcire, se mențin păstrînd tensiuni interne în material. Dacă materialul este reîncălzit, tensiunile interne tind să se relaxeze, anulînd totodată aproape integral deformațiile anterior aplicate foliei. Procesul stă la baza unei tehnologii, care, în ultimii ani, a luat o extindere foarte mare, ca bază a unui nou sistem de ambalare. Acest sistem constă în folosirea unor folii, denumite termoretractibile, sau termocontractibile, obținute prin orientare și care, prin încălzire, scurt timp, se contractă prin eliberarea tensiunilor interne și tind să revină la dimensiunile anterioare orientării, obținîndu-se o ambalare etanșă și elastică a produsului ambalat. Prin etirarea bidimensională, pe lîngă fenomenul de termocontracție apar proprietăți deosebite ale filmelor: crește rezistența (se pot obține folii subțiri cu rezistență similară foliilor groase), crește impermeabilitatea la vapori și gaze etc. În principiu, procesul tehnologic de obținere a filmelor termocontractibile cuprinde următoarele faze:
— extruderea unui film prin procedee obișnuite (e. inelară sau cu fantă lată);
— încălzirea filmului pînă în domeniul termoelastic;
— etirarea bidimensională prin procedee diverse;
— răcirea filmului orientat prin „înghețarea" structurii tensionale.

Tehnologia de e.-suflare realizează în mod inevitabil o anumită orientare, ca urmare a umflării tubului extrus și implicit o anumită contractibilitate. Pentru polietilenă se pot obține astfel folii termocontractibile și printr-o singură suflare pe utilaje obișnuite. Este necesar însă să se amplifice gradul de bietirare prin creșterea raportului de suflare. Foliile termocontractibile pot fi folosite atît pentru ambalarea produselor unitare, cît și pentru ambalarea mai multor unități (sticle, borcane, cutii de conserve, saci) așezate în stive (grupare). Prin grupare se elimină ambalajele costisitoare, se permite paletizarea în condiții deosebite de eficacitate economică și tehnică. Produsele (în cazul ambalării) sau coletele (în cazul grupării) se învelesc în folie termocontractibilă care se sudează pentru etanșare, după care se introduce în tuneluri cu temperatură controlată, unde are loc termocontracția.

E.-termoformare în matrițe închise. Obținerea corpurilor cave. Principiul obținerii corpurilor cave se bazează pe e. unui tub din material termoplastic și introducerea acestuia într-o matriță de formare, unde, cu ajutorul aerului comprimat (3—6 daN/cm²) este mulat pe pereții formei și răcit. Prin acest procedeu se pot obține butelii, canistre, butoaie, recipienți pînă la 2000 l etc. În general se folosesc mașini de e. cu un melc. După modul cum se efectuează suflarea tubului extrus se întîlnesc, în principal, trei variante: suflarea prin dorn separat, suflarea cu ac lateral și suflarea prin dornul filierei de extrudere (ca în cazul foilor suflate sau a tuburilor gofrate). *Suflarea prin dorn separat* (fig. 16). Tubul este extrus de sus în jos astfel încît să îmbrace dornul 4 (fig. 16.a). Matrița de formare se închide (fig. 16.b), după care se introduce aerul pentru mularea tubului extrus pe pereții formei (fig. 16.c). După răcire cu ajutorul apei, care circulă prin canalele de răcire 6, matrița de formare se deschide (fig. 16.d) și articolul finit este evacuat. *Suflarea cu ac lateral* (fig. 17). Procedeul diferă de suflarea cu dorn, prin

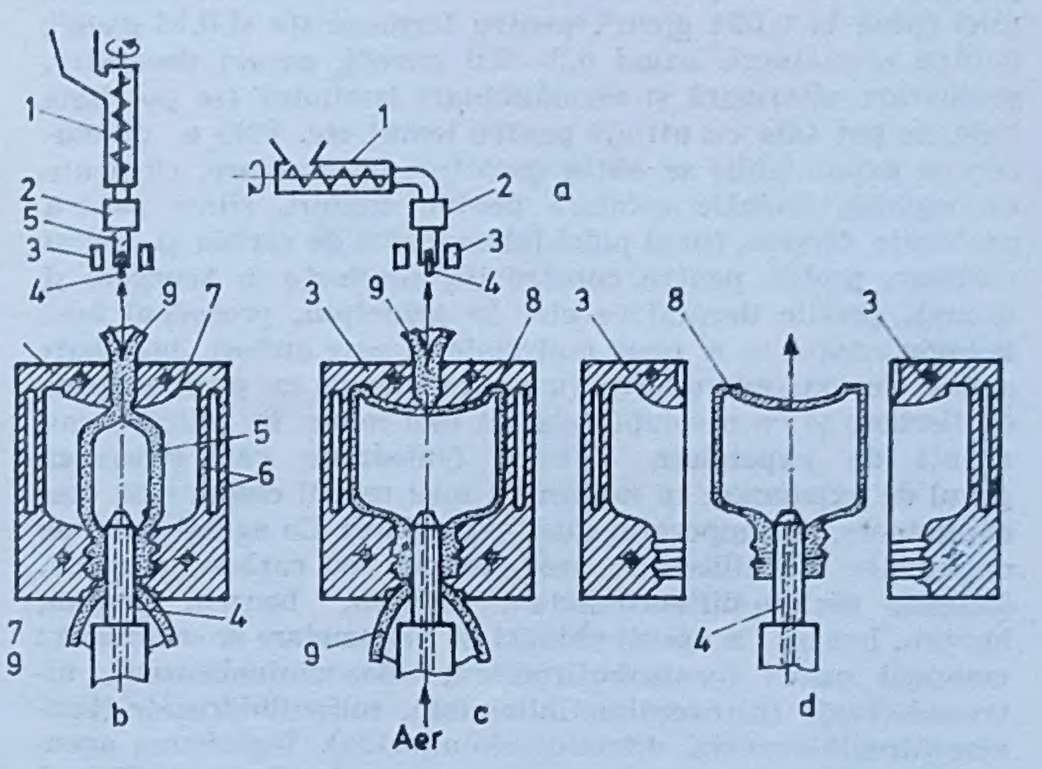


Fig. 16. Suflare prin dorn separat:

a — extrudere; *b* — închiderea matriței; *c* — suflare cu aer și răcire; *d* — deschiderea matriței și evacuarea articolului; 1 — extruder; 2 — cap de extrudere; 3 — matriță de formare prin suflare; 4 — dorn de suflare a aerului; 5 — tub extrus; 6 — canale de răcire a matriței; 7 — cuțite pentru debavurare; 8 — butelia mulată pe pereții matriței; 9 — bavură.

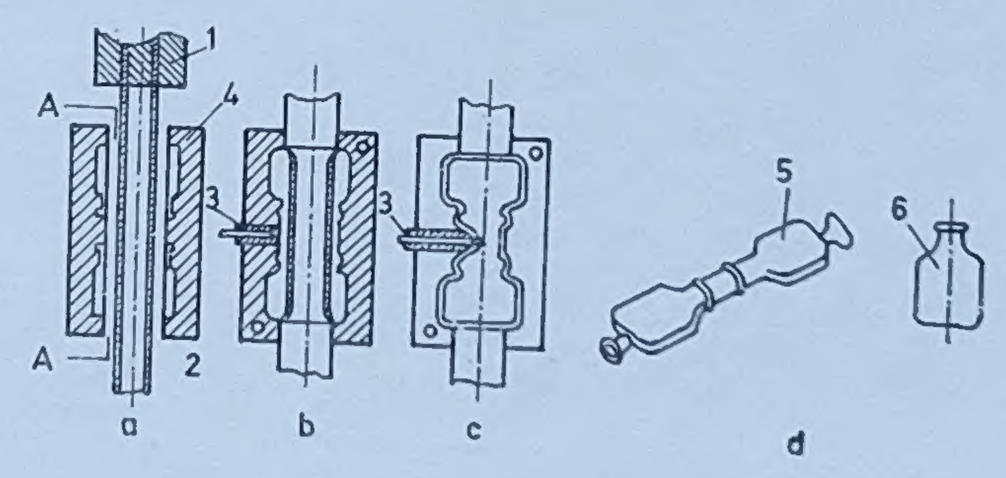


Fig. 17. Suflare cu ac lateral:

a — extruderea tubului; *b* — închiderea matriței; *c* — pătrunderea acului, suflare—răcire; *d* — evacuare articol; *e* — debavurare; 1 — filieră; 2 — tub extrus; 3 — ac hipodermic; 4 — matriță; 5 — articol nefinisat; 6 — articol finisat.

acceea că aerul este introdus în tubul extrus, în vederea mulării, cu ajutorul unui ac hipodermic.

Pentru corpurile cave de dimensiuni mari se folosesc extrudere cu camere de acumulare.

Procedeul de e.-suflare permite lucrul complet automatizat. Se poate lucra cu filiere cu mai multe ajutaje și cu matrițe de suflare cu mai multe cuiburi. Deoarece tubul supus termoformării se deformează sub greutatea proprie, produsele formate prezintă grosimi neuniforme, cu atît mai accentuate cu cît diferențele între diferitele diametre ale produsului sînt mai mari. Pentru uniformizarea grosimii pereților, instalațiile sînt dotate cu programator al vitezei de e. sau cu dornuri deplasabile care permit e. diferențiată din punctul de vedere al variației grosimii tubului și al variației debitului pe direcția de e.

Obținerea produselor extruse cu structură poroasă. Principalele avantaje ale produselor extruse cu structură poroasă (expandată) constau în conductibilitatea termică redusă, protecție contra șocurilor căldurii și umezelii, densității mici (pînă la 0,024 g/cm^3, pentru termoplaste și 0,13 g/cm^3, pentru elastomeri, uzual 0,3—0,9 g/cm^3), aspect decorativ, prelucrare ulterioară și asemănătoare lemnului (se pot bate cuie, se pot tăia cu utilaje pentru lemn) etc. Prin e. de materiale expandabile se obțin garnituri de etanșare, elemente de mobilă, izolație celulară pentru cabluri, filme pentru ambalaje diverse, foi și plăci înlocuitoare de carton și carton ondulat, profile pentru construcții, conducte de scurgere și drenaj, profile decorative etc. În principiu, procedeul tehnologic constă în e. unor materiale în care au fost înglobați agenți de expandare fizici (gaze sau lichide cu puncte joase de fierbere și cu o solubilitate cît mai mare în polimer) sau agenți de expandare chimici (substanțe care generează gazul de expandare ca urmare a unei reacții chimice de descompunere, la temperatura de expandare). Ca agenți fizici de expandare se utilizează: azot, dioxid de carbon, propenă, butenă, dicloro-difluoro-metan, amidon, benzen, pentan, heptan, hexan. Ca agenți chimici de expandare se utilizează: compuși azoici (azoizobutironitril, diazoaminobenzen), nitrozoderivați (nitrozodimetildiamină), sulfonilhidrazide (benzensulfonilhidrazida, difenildisulfonilazida). Înglobarea agentului de expandare în compusul macromolecular se realizează în principal, prin următoarele metode:

— amestecarea simplă a granulelor de compus macromolecular cu agentul de expandare-pulbere;
— înglobarea agentului de expandare în granulă, prin malaxarea la o temperatură sub temperatura de expandare;
— injectarea directă a agentului de expandare fizic în timpul prelucrării în extruder în zona de pompare în care materialul se află în stare de curgere.

Regimul termic trebuie astfel ales încît, în zona de pompare, materialul să se găsească la temperatura de descompunere a agentului de expandare, iar forma ajutajului să nu permită expandarea materialului în filieră înainte de formare. La trecerea prin ajutaj, la contactul materialului cu suprafețe metalice apar neomogenități ale suprafeței și o pulsație la ieșirea materialului din filieră. Modificările care se aduc utilajelor convenționale se referă în special la anularea acestui fenomen prin frînarea curentului de material cu site și piese de reținere.

Pentru obținerea unor profile (plăci) cu suprafață exterioară compactă și interior poros se utilizează procedeul de coextrudere. Un procedeu cu ajutorul căruia se pot obține structuri foarte asemănătoare lemnului constă în formarea profilului, după ce materialul a ieșit din filieră (placă cu găuri) prin compactizarea baghetelor extruse expandate și încă nerăcite. Pentru obținerea înlocuitorilor de carton sau plăcilor de construcții, se pot folosi pentru exterior cașerări cu hîrtie sau alte materiale conform dorințelor.

EXUDARE, formarea unui strat sau a unor pete vizibile pe suprafața unui (material) polimer prin migrarea unui plastifiant, lubrifiant, sau a altor componente. E. se produce ca urmare a incompatibilității componentului respectiv cu polimerul (sau materialul polimer) respectiv, a depășirii limitei de solubilitate în faza polimer de către un oligomer, un aditiv introdus în polimer sau o substanță formată pe parcursul prelucrării/utilizării polimerului. Efectul de e. poate fi nedorit (reducerea aderiunii, pierderea anumitor proprietăți, alterarea aspectului etc.) sau poate fi favorabil (asigurarea lubrifierii, efect antiblocare, preîntîmpinarea aderiunii și ușurarea demulării, asigurarea unui efect protector etc.).

Sin.: *Eflorescență.*

Bibl.: Loadman, M.J.R., *NR Technology 16*, p. 69 (1985).

Coli tipar: 63 Bun de tipar: 9 XI 1989

c.1—„I.P. INFORMAȚIA"
str. Brezoianu, nr. 23—25
BUCUREȘTI

19

ISBN 973-29-0090-3

ISBN 973-29-0091-1

Lei 131